

SÉRIE A, N° 412

N° D'ORDRE :

436

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

ALEXANDRE HALASZ

1^{re} THÈSE. — DÉSHYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS EN
PHASE LIQUIDE AU MOYEN DE Ni RÉDUIT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **10 AOÛT 1940** 1940 devant la Commission d'examen.

M^{me} P. RAMART-LUCAS.. *Président.*

MM. H. GAULT..... } *Examineurs.*
CH. PRÉVOST..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1940

SÉRIE A, N° 412

N° D'ORDRE :

436

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

ALEXANDRE HALASZ

1^{re} THÈSE. — DÉSHYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS EN
PHASE LIQUIDE AU MOYEN DE Ni RÉDUIT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1940 devant la Commission d'examen.

M^{me} P. RAMART-LUCAS.. *Président.*

MM. H. GAULT..... }
CH. PRÉVOST..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1940

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
PÉCHARD.
FREUNDLER.
AUGER.
DANGEARD.

LESPIEAU.
MARCHIS.
VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.

ABRAHAM.
Ch. FABRY.
Léon BERTRAND
WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	I Zoologie (Évolution des êtres organisés).	FOCH.....	I Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL.....	I Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN.....	I Chimie physique.	De BROGLIE.....	I Théories physiques.
E. CARTAN.....	I Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
A. COTTON.....	I Recherches physiques.	P. JOB.....	Chimie générale.
J. DRACH.....	I Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Charles PÉREZ....	I Zoologie.	PRENANT.....	I Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	I Analyse et mesures chimiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	I Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	I Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	I Botanique.	GARNIER.....	I Mathématiques générales.
G. JULIA.....	I Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÈS.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	I Minéralogie.	HACKSPILL.....	I Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY..	I Pétrographie.	LAUGIER.....	I Physiologie générale.
A. DENJOY.....	I Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	I Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	I Physique.	G. RIBAUD.....	I Hautes températures.
G. BRUHAT.....	I Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	I Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	I Enseignement de Physique.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	I Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	I Physique, (P. C. B.).	DUPONT.....	I Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	I Optique appliquée.	LANQUINE.....	I Géologie structurale géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	I Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales
M. JAVILLIER.....	I Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	I Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
Henri VILLAT....	I Mécanique des fluides et applications.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Ch. JACOB.....	I Géologie.	VAVON.....	Chimie organique.
P. PASCAL.....	I Chimie générale.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités Physique-Mathématique
M. FRÉCHET.....	I Calcul différentiel et Calcul intégral.	CHATTON.....	I Biologie maritime.
E. ESCLANGON....	I Astronomie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	I Chimie organique.	Jacques BOURCART.	Géographie physique géologie dynamique.
H. BÉGHIN.....	I Mécanique phys. et exp.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.)
		CABANNES.....	Enseignement de Physique
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.)
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.
		G. CHAUDRON....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES CHERS PARENTS

Témoignage de profonde affection.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

MONSIEUR LE CHANOINE LÉON PALFRAY

Professeur de Chimie organique à l'Institut catholique de Paris

Hommage de respectueuse et vive gratitude.

A MONSIEUR SÉBASTIEN SABETAY

Avec toute ma reconnaissance.

DÉSHYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS EN PHASE LIQUIDE AU MOYEN DE Ni RÉDUIT

Par ALEXANDRE HALASZ

INTRODUCTION

Nous proposons d'exposer ici un mode particulier de l'action du nickel comme catalyseur, et en sens inverse de ce qui était, jusqu'alors, son domaine privilégié, il nous paraît utile de rappeler en raccourci les résultats fondamentaux qui, ayant révélé, mais d'une façon assez incertaine, son activité comme catalyseur, l'ont ensuite mis au premier rang des catalyseurs d'hydrogénation et enfin ont acheminé les chercheurs vers son utilisation possible comme catalyseur de déshydrogénation.

A. — RÔLE DU NICKEL EN CATALYSE ⁽¹⁾

Après les expériences célèbres de Berzelius ⁽²⁾, la voie était ouverte vers le domaine de la catalyse. Le platine surtout, qui avait servi à provoquer l'union de l'hydrogène avec

⁽¹⁾ Une importante bibliographie sur cette question se trouve dans un mémoire de O. B. S. FRASER, « Nickel as a catalyst », *Trans. Electrochem. Soc.*, **71** (1937), 19.

⁽²⁾ Sur la priorité de Desormes et Clément par rapport à Berzelius, on consultera avec intérêt un article qui vient de paraître dans les *Nouvelles de la Chimie*, n° d'avril 1940, sous la signature du Dr P. LEMAY.

l'oxygène, fut employé, sous diverses formes, à l'hydrogénation des composés organiques.

Quant au nickel, il avait servi, entre les mains de Thénard ⁽¹⁾, à provoquer la décomposition de l'eau oxygénée. Plus tard, Marchand ⁽²⁾, faisant passer un courant d'éthylène dans un tube rempli de nickel chauffé, avait remarqué que le carbure subissait une décomposition.

On restait en face de faits épars et sans lien. Cependant l'ère des réalisations se préparait dans l'ombre et en 1888 on voit paraître le premier brevet où Mond et Langer revendiquent explicitement l'activité du nickel comme catalyseur ⁽³⁾ (Il s'agissait de la préparation d'hydrogène à partir d'un mélange de CO, hydrocarbure et vapeur d'eau).

Enfin, dans un travail, qui aurait pu leur ouvrir le champ des applications illimitées du nickel comme catalyseur, Moissan et Moureu ⁽⁴⁾ montrèrent que le nickel, fraîchement réduit et finement divisé, provoquait la décomposition de l'acétylène en carbone et hydrogène.

B. — LE NICKEL CATALYSEUR D'HYDROGÉNATION

Mais tout cela ne constituait encore qu'une poussière de faits particuliers, simples travaux d'approche, où les conditions restaient indéterminées et les résultats divers et confus.

C'est par les mémorables travaux de P. Sabatier et J. B. Senderens qu'allait commencer, avec une ampleur majestueuse, la véritable carrière du nickel comme catalyseur. Préparés par leurs recherches précédentes sur la réduction des oxydes de l'azote, en présence des métaux divisés

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Phys.* [2], 9 (1818), 441 ; [2], 10 (1819), 114, 335 ; [2], 11 (1819), 85.

⁽²⁾ *J. Prakt. Chem.*, 26 (1842), 478.

⁽³⁾ Brev. ang. n° 12 608 (1888).

⁽⁴⁾ *C. R.* 122 (1896), 1241.

et en particulier du nickel, c'est en 1899 ⁽¹⁾ qu'ils mentionnèrent, pour la première fois, la merveilleuse aptitude du nickel à provoquer l'hydrogénation de l'éthylène, propriété qu'ils allaient bientôt étendre à un nombre considérable d'autres molécules non saturées. Rappelons qu'en 1903, ils réduisirent, par cette voie, les aldéhydes et cétones en alcools correspondants ⁽²⁾.

Il faut remarquer que Sabatier et Senderens opéraient en phase gazeuse. Aussi, convient-il de dégager le fait que la première hydrogénation par le nickel, *en phase liquide*, est due à Norman ⁽³⁾ qui prit deux brevets traitant de l'hydrogénation des graisses (étant donné que les graisses ne peuvent pas être distillées, il devait les traiter à l'état fondu).

Depuis, l'hydrogénation catalytique par le nickel est entrée largement dans le domaine des applications, non seulement au laboratoire, mais encore dans l'industrie et elle a suscité un nombre considérable de travaux.

C. — LE NICKEL CATALYSEUR DE DÉSHYDROGÉNATION EN PHASE GAZEUSE

Dès le siècle dernier, plusieurs auteurs avaient déjà remarqué que certains composés organiques contenant de l'hydrogène se décomposaient par chauffage au contact de certains métaux. Mais ils n'avaient tiré de cette constatation aucune conclusion générale. Les faits allaient cependant bientôt se multiplier et la doctrine s'édifier. Mais, pour la clarté de l'exposition, il est indispensable de distinguer les essais faits, d'après la technique de la première heure, en

⁽¹⁾ *C. R.*, 128 (1899), 173.

⁽²⁾ *C. R.*, 142 (1903), 301.

⁽³⁾ Brev. all. 141029 (1902) et Brev. ang. 1515 (1903).

phase gazeuse ⁽¹⁾, de ceux qui devaient par la suite et de plus en plus se faire en phase liquide.

a) *Composés non hydroxylés (Molécules cycliques).*

C'est P. Sabatier et J. B. Senderens qui insistèrent sur le fait que l'hydrogénation est une réaction d'équilibre et que cet équilibre est fonction de la température ; le nickel étant, pour cela, le catalyseur de choix.

Ainsi, ils établirent qu'en présence du nickel et même en atmosphère d'hydrogène, le cyclohexane et ses homologues subissent une déshydrogénation active au-dessus de 270°, l'hydrogène dégagé pouvant réagir sur une portion de l'hydrocarbure cyclanique pour donner des carbures linéaires. Ainsi, à partir du cyclohexane, on obtient du benzène, du méthane et de l'hydrogène libre ; à partir du méthylcyclohexane, on obtient du toluène et du méthane, etc. Le cuivre réduit exerce une action similaire, mais plus faible ⁽²⁾.

En 1924, N. Zelinsky et W. Komarewsky ⁽³⁾ déshydrogénèrent le cyclohexane et le méthylcyclohexane en les faisant passer, à l'état de vapeur, dans un tube rempli de nickel précipité sur alumine et chauffé à 200°-250°. Il se forme du benzène et du toluène et on peut recueillir l'hydrogène libéré.

Dans les mêmes conditions, les hydrures du naphthalène reviennent à l'état de naphthalène, etc...

W. Treibs et H. Schmidt ⁽⁴⁾, faisant passer les vapeurs de différentes substances terpéniques sur cuivre ou nickel,

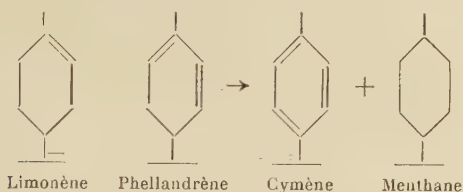
⁽¹⁾ Un exposé complet de l'histoire de cette question se trouve dans le livre de P. SABATIER, *La catalyse en chimie organique*, Paris, Béranger éditeur, 1913, 148.

⁽²⁾ P. SABATIER et J. B. SENDERENS, *C. R.*, 133 (1901), 568.

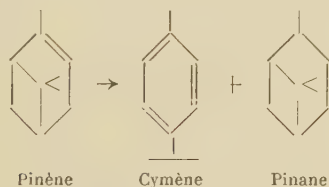
⁽³⁾ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 57 (1924), 667.

⁽⁴⁾ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 60 (1927), 2335.

avaient obtenu, à partir du limonène et à partir du phellandène, du cymène et du menthane,



A partir du pinène, il se forme du cymène et du pinane,



Les carbures linéaires saturés sont décomposés aussi en différents composés non saturés ⁽¹⁾.

Le même phénomène se produit avec d'autres composés : ainsi la cyclohexylamine devient aniline ; la pipéridine se transforme en pyridine ⁽²⁾. Quelquefois, il y a réaction secondaire par réarrangement du cycle : par exemple, la tétrahydroquinoléine donne, non de la quinoléine, mais du scatol, etc. ⁽³⁾.

Depuis, de nombreuses publications ont paru sur la déshydrogénation en présence de différents métaux, surtout dans l'industrie du pétrole, mais ces considérations sortent du cadre de notre travail.

b) Composés hydroxylés.

Au cours de leurs remarquables travaux, P. Sabatier et J. B. Senderens avaient bien remarqué que l'hydrogénation

⁽¹⁾ P. SABATIER et J. B. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys*, 4 (1905), 435.

⁽²⁾ G. CIAMICIAN, *Lincei*, 16 (1907), 888.

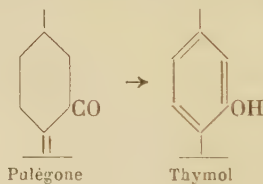
⁽³⁾ M. PADOA et G. SCAGLIARINI, *Lincei*, 17 (1908), 728.

qui conduisait aux alcools est aussi un phénomène d'équilibre. Ils avaient fait des essais en ce sens et avaient réussi à établir les conditions nécessaires pour retransformer les alcools en composés carbonylés, par déshydrogénation ⁽¹⁾.

Ils trouvèrent que le nickel était un agent déshydrogénant trop énergique et qu'il allait jusqu'à la décomposition, alors que le cuivre se montrait bien plus modéré et permettait d'obtenir, à coup sûr, les aldéhydes ou cétones désirés.

Par un mécanisme analogue, les alcools cyclaniques passant à l'état de vapeur sur du nickel, au-dessus de 350° et même à des températures beaucoup plus basses, retournaient à l'état de phénols. Quand on hydrogène la cyclohexanone à 230° on trouve environ 25 o/o de phénol ⁽²⁾.

P. Sabatier et G. Gaudion ⁽³⁾, faisant passer sur le nickel la pulégone en vapeur, obtinrent du thymol.



Allant plus loin, P. Sabatier et J. B. Senderens ⁽⁴⁾ notèrent que les alcools secondaires sont plus faciles à transformer en cétones que les alcools primaires en aldéhydes. Ils observèrent ensuite le phénomène de la saturation concomitante des doubles liaisons, par l'hydrogène dégagé.

De nombreuses applications vont en sortir, même à l'échelle industrielle. Le bornéol se transforme très facilement en camphre au contact du cuivre à 300°, ainsi que le décrivent Goldsmith ⁽⁵⁾ puis J. Alloy et V. Brustier ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ *C. R.*, 136 (1902), 738-921-983

⁽²⁾ A. SKITA et H. RITTER, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 44 (1911), 968.

⁽³⁾ *C. R.*, 168 (1919) 670.

⁽⁴⁾ *C. R.*, 136 (1902), 738, 921, 983.

⁽⁵⁾ GOLDSMITH, Brev. ang. 17 573 (1906).

⁽⁶⁾ *Bull. Soc. Chim.* [4], 9 (1911), 733.

En 1919, la Société E. Schering et Kahlbaum prend un brevet ⁽¹⁾ pour la préparation du camphre en partant du bornéol par déshydrogénation des vapeurs passant sur nickel.

Le cas du benzhydrol est assez spécial. Chauffé seul à 280°-300°, il se transforme en benzophénone par perte d'hydrogène. Le cuivre ne facilite pas cette réaction, mais il l'oriente dans un autre sens, à savoir la formation d'un étheroxyde ($C^6H^5 - CH^2$)₂O. C'est une exception remarquable à l'activité déshydrogénante du cuivre ⁽²⁾; c'est une déshydratation et non une déshydrogénation.

Les cétones-alcools secondaires $R - CHOH - CO - R'$ fournissent aisément, sur cuivre, des dicétones ⁽³⁾. Les esters hydroxylés donnent des cétones correspondantes.

L. Bouveault ⁽⁴⁾ conçoit un appareil aussi ingénieux que pratique pour la déshydrogénation des alcools sur cuivre. L'appareil consiste en un tube vertical de 25 à 30 mm. de diamètre et de 1 m. de longueur, garni avec le catalyseur et chauffé électriquement. L'extrémité inférieure du tube pénètre dans le bouchon du ballon générateur des vapeurs d'alcool. Le courant électrique étant réglé de manière à obtenir la température désirée, les vapeurs issues du ballon, montent à travers le catalyseur, passent de là dans une colonne à rectification, qui condense les parties les moins volatiles, c'est-à-dire l'alcool et le renvoie dans le ballon générateur, tandis que l'aldéhyde est séparé par la colonne de fractionnement et cela d'une manière continue. Un tube catalyseur de 1 m., permet de préparer, en une journée, 500 g. d'aldéhyde.

En 1918, P. Sabatier et G. Gaudion ⁽⁵⁾ essayèrent de dés-

⁽¹⁾ Brev. all., nos 219 043 et 219 044 (1919).

⁽²⁾ E. KNOEVENAGEL et W. HECKEL, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **36** (1903), 2816.

⁽³⁾ L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.* [3], **35** (1906), 650.

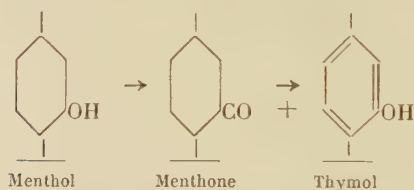
⁽⁴⁾ *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1908), 50-119.

⁽⁵⁾ *C. R.*, **166** (1918), 1037.

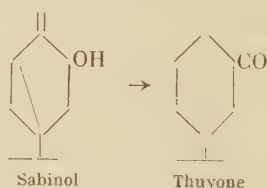
hydrogéner le glycérol à 330°, sur cuivre. Mais ils obtinrent une décomposition partielle en CH^4 , CO , CO^2 , acroléine, propanol et un produit de condensation non identifié.

Enfin, mentionnons les résultats obtenus par W. Treibs et H. Schmidt ⁽¹⁾, en faisant passer différents alcools terpéniques sur cuivre ou nickel. Ces résultats sont assez complexes, suivant la nature des matières premières. La déshydrogénation est plus ou moins complète. Dans le cas des composés cycliques, on obtient, en général, un mélange de cyclanone et de phénol : dans le cas des alcools acycliques non saturés, la déshydrogénation de l'alcool s'accompagne d'une saturation plus ou moins complète de la chaîne par l'hydrogène libéré.

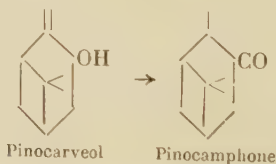
Ainsi à partir du menthol on a : menthone + thymol.



Le sabinol se transforme en thuyone.

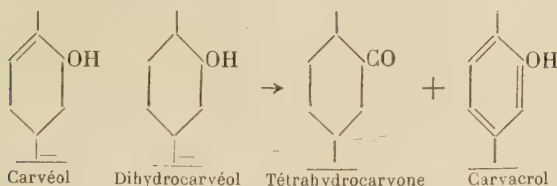


Le pinocarvéol donne la pinocamphone.

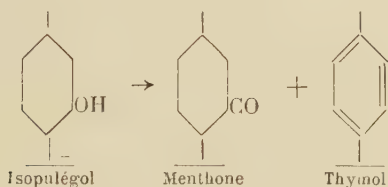


⁽¹⁾ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 60 (1927), 2335.

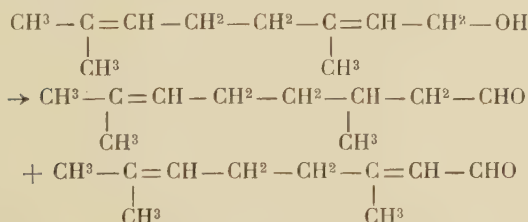
Les carvéol et dihydrocarvéol donnent un mélange de tétrahydrocarvone et carvacrol.



L'isopulégol donne de la menthone et du thymol.



Le géraniol donne du citral et du citronnellal.



Naturellement, nous nous sommes borné à citer les cas les plus typiques et l'utilisation des métaux les plus intéressants au point de vue pratique.

Il n'est pas hors de propos d'indiquer, en terminant, une extension possible de la liste des catalyseurs, puisque d'après certains brevets de I. G. Farben Ind. ⁽¹⁾, non seulement le nickel lui-même, mais même divers sels de ce métal, sont des catalyseurs de déshydrogénation.

⁽¹⁾ Brevet ang. 262 120 et 263 870 et Brev. fr. 748 442 (1933).

D. — LE NICKEL ET AUTRES MÉTAUX COMME CATALYSEURS
DE DÉSHYDROGÉNATION EN PHASE LIQUIDE ⁽¹⁾ ⁽²⁾

La déshydrogénation en phase liquide a été relativement peu étudiée. On va voir, par ce qui suit, qu'elle est pourtant plus avantageuse qu'en phase gazeuse.

Le précurseur de la déshydrogénation en phase liquide est H. Wieland ⁽³⁾ qui, en maintenant au contact de Pd réduit du dihydronaphtalène, pendant plusieurs heures, a remarqué la formation d'une petite quantité de naphtalène. Opérant de la même façon avec les alcools méthylique, éthylique, propylique et benzylique, il a pu mettre en évidence la formation de traces d'aldéhyde.

A cause des rendements infimes et aussi parce qu'on utilise une proportion énorme d'un catalyseur coûteux (poids égaux de palladium et d'alcool) ces travaux ne présentent qu'un intérêt théorique.

La première vraie déshydrogénation en phase liquide semble être due à A. Windaus ⁽⁴⁾. Au cours de ses recherches sur le cholestérol, il a chauffé ce corps en présence de nickel réduit, en tube scellé. Il a obtenu la cétone correspondante saturée : la cholestanone et son isomère : la coprostanone. Pour expliquer ces transformations, il admet qu'il y a déshydrogénation, suivie d'une fixation d'hydrogène sur la double liaison du cholestérol, avec isomérisation partielle. Il étendit ses essais à quelques autres stérols.

⁽¹⁾ Il faut mentionner naturellement les travaux d'Ipatiew sur la déshydrogénation des alcools sous pression, mais il s'agit dans ce cas, d'une action de craquage, superposée à la déshydrogénation. W. IPATIEW, *Catalytic reactions at high pressure and temperature*. New-York, 1936, Mac-Millan Co., 150.

⁽²⁾ Nous ne parlerons pas ici de la déshydrogénation sur Se et S parce que dans ces cas il s'agit alors d'une réaction chimique et non d'une action catalytique.

⁽³⁾ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 45 (1912), 484.

⁽⁴⁾ *Liebigs Ann.*, 453 (1927), 110.

Dans le même temps, W. Treibs et H. Schmidt ⁽¹⁾ remarquent que, par chauffage avec du nickel, la pipéritone se transforme en thymol.

Immédiatement après, Wilfred Archibald Sexton ⁽²⁾, chauffant le cholestérol avec du cuivre en poudre, à 300°, sous une pression de quelques millimètres de Hg obtint, par déshydrogénation en phase liquide, la cétone correspondante. En effet, l'hydrogène étant enlevé, au fur et à mesure de sa formation, n'a pas le temps de se fixer sur la double liaison et c'est la cétone non saturée qui se forme, tandis que, en tube scellé, comme nous avons vu, l'hydrogène ne pouvant pas s'éliminer, c'est la cétone saturée qu'on obtient.

Récemment, un brevet américain de Taylor ⁽³⁾ revendique la préparation des aldéhydes et cétones par chauffage des alcools sur nickel, en vase clos, en présence d'un carbure éthylénique en quantité calculée. On obtient ainsi l'aldéhyde ou la cétone et un carbure saturé.

Tout dernièrement Kyosuke Tsuda ⁽⁴⁾ a effectué, en phase liquide, et au moyen du cuivre, quelques déshydrogénations de substances complexes, telles que la méthylhédragone et la dinitrobétuline.

Nous arrivons maintenant à des faits contemporains beaucoup plus systématiques et qui déjà conduisent à des applications beaucoup plus importantes. En effet, c'est en 1938 que Raymond Paul dans un court compte rendu de la séance de la Société Chimique d'Angers annonce ⁽⁵⁾ que le nickel Raney provoque la déshydrogénation des alcools à une température beaucoup plus basse que ne le fait le nickel réduit et la température peut être tellement abaissée qu'il devient possible d'opérer même en phase liquide. Il a réussi

⁽¹⁾ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 60 (1927), 2335.

⁽²⁾ *J. Chem. Soc.* (1928), 2825.

⁽³⁾ Br. amér. n° 2 065.496 (1937).

⁽⁴⁾ *Proc. Imp. Acad. (Tokio)*, 14 (1938), 182-183.

⁽⁵⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 5 (1938), 1592.

ainsi à déshydrogéner le propanol-2, qui lui a donné 3 o/o de propanone, puis l'alcool allylique, qui lui a donné 60 o/o de propanal. Il attribue ces faits à la structure particulière du nickel Raney.

D'autre part, à la même époque, notre maître L. Palfray et S. Sabetay ⁽¹⁾, ayant effectué l'hydrogénation de la méthyl-naphtylcétone en méthylnaphtylcarbinol, observent, en traitant le produit de la réaction, un fait inattendu. D'ordinaire et comme dans tous les cas analogues, ils débarrassaient, par filtration, le produit brut du nickel entraîné au moment de la vidange de l'appareil. Le liquide limpide était ensuite soumis à la distillation, pour isoler la portion intéressante. Or, dans un essai ultérieur, et pour gagner du temps, ils procédèrent à la distillation, sans filtration préalable. Comme la cétone initiale et l'alcool résultant passent sensiblement à la même température, ils contrôlèrent approximativement la teneur en cétone, qui devait être nulle, après comme avant la distillation. A leur grande surprise, ils trouvèrent 30 o/o de cétone, alors qu'une prise d'essai avant distillation, se comportait comme complètement exempte de fonction carbonyle, l'oximation donnant exactement zéro.

Pour contrôler ce résultat, ils effectuèrent une nouvelle hydrogénation à 115°, température certainement suffisante, d'après les essais antérieurs, pour hydrogéner complètement le carbonyle. Le produit fut divisé en deux parties équivalentes. La première fut traitée par l'hydroxylamine. Sa teneur en CO fut, en fait, trouvée égale à 0. La deuxième portion fut fractionnée sous vide, en présence du peu de nickel qu'elle contenait en sortant de l'autoclave. La température se maintint entre 160° et 170°. Comme dans l'essai précédent, le distillat accusa, par oximation, un teneur de 30 o/o en CO (calculé en méthylnaphtylcétone). Ils firent d'autres essais avec du nickel type Sabatier-Sendereus et obtinrent tou-

(1) L. PALFRAY et S. SABETAY, *C. R.*, 208 (1939), 109.

jours une transformation notable de l'alcool en cétone correspondante.

Ils complétèrent ces essais sur certains autres alcools, notamment :

a) *Phénylméthylcarbinol*. — En chauffant pendant 2 heures, à 170°-200°, 42 g. d'alcool avec 5 o/o de nickel Raney, ils obtinrent 12 g. d'éthyl-benzène et 20 g. d'acétophénone, laquelle fut identifiée par sa semicarbazone : $F = 205^{\circ}$.

b) *Menthol*. — Chauffé pendant 2 heures, à 230°, avec 5 o/o de nickel, type Sabatier-Senderens vieilli, il donna 42 o/o de menthone. Avec le nickel Raney, les auteurs obtinrent seulement 33 o/o.

c) *Le cyclohexanediol 1-4* (quinite). — Il donna, dans des conditions semblables, 25 o/o de dione (évaluée par oximation).

Les auteurs ont aussi constaté que, dans les mêmes conditions, le nickel est bien moins actif vis-à-vis des alcools primaires (benzyloxyéthanol, phényléthanol), que vis-à-vis des secondaires.

Les essais faits avec un bronze de cuivre ont été également positifs.

En commun avec les auteurs, nous avons repris ces essais en vue de déterminer et de préciser les facteurs et les conditions de la réaction. Etant donné les propriétés catalytiques particulières que J. Bougault, E. Cattelain et P. Chabrier ⁽¹⁾ ont reconnu au nickel Raney, nous avons cru plus prudent de travailler avec le nickel type Sabatier-Senderens, provenant d'autres hydrogénations ou bien fraîchement préparé.

Nous avons ainsi expérimenté sur des alcools secondaires, et établi que la température optimum était de 250° et que la meilleure proportion de nickel était de 5 o/o ⁽²⁾. Les résultats seront exposés en détail au chapitre suivant.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.* [5], 5 (1938), 1699.

⁽²⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY et A. HALASZ, *C. R.*, 208 (1939), 1654.

Juste au moment où notre Note était déposée, R. Paul publiait de son côté une Note sur la *déshydrogénation en phase liquide* ⁽¹⁾, où il décrivait la déshydrogénation de : propanol-2, butanol-2, octanol-2, alcools furylique et cinnamique, géraniol, pentène-1-ol-3, hexène-2-ol-4. Les teneurs en carbonyle formé varient de 50 à 80 o/o pour les alcools secondaires, et de 12 à 15 o/o pour les alcools primaires. La température de déshydrogénation varie de 80° à 150°. Paul signale, en outre, la réduction du groupement CH^2OH en CH^3 . Enfin, il a observé une décomposition de l'aldéhyde en carbure et CO.

Il remarque, aussi, que les corps non saturés en général et les doubles et triples liaisons en particulier, ralentissent la déshydrogénation et l'empêchent d'être totale. Il attribue ces faits à ce que les composés non saturés et réductibles tels que les aldéhydes, se combinent avec le catalyseur, le bloquent et empêchent la réaction d'être totale. Il expose certains résultats démonstratifs en ce sens.

En poursuivant nos recherches ⁽²⁾ sur certains alcools primaires, nous avons pu préparer des aldéhydes par cette voie, avec un rendement de 20 o/o et mettre en évidence la cause de ces faibles rendements. C'est ce que nous allons exposer en détail par la suite.

Outre les faits que nous venons d'exposer et dont nous traiterons d'une façon plus détaillée dans la suite de notre travail, nous avons appliqué la déshydrogénation à un grand nombre d'alcools. Nous en exposerons les résultats dans notre partie expérimentale.

Toutes ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie organique de l'Institut Catholique de Paris, sous la haute direction de M. le chanoine Palfray, Professeur de chimie organique au même Institut.

⁽¹⁾ *C. R.*, 208 (1939), 1319.

⁽²⁾ A. HALASZ, *C. R.*, 209 (1939), 1001.

Nous nous permettons de lui exprimer la reconnaissance et la gratitude sincères que nous lui devons pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, pour avoir inspiré ce travail et nous avoir prodigué ses précieux conseils, enfin pour l'intérêt bienveillant qu'il a toujours témoigné à notre égard.

Nous tenons à remercier également M. Sébastien Sabetay dont la sympathie et les conseils éclairés nous ont été d'un précieux secours dans la poursuite de nos recherches.

PREMIÈRE PARTIE

DÉSHYDROGÉNATION SUR NICKEL

CHAPITRE PREMIER

CONDITIONS GÉNÉRALES DE LA RÉACTION

En faisant des essais préliminaires, nous avons remarqué, comme l'avaient déjà fait Palfray et Sabetay, que la réaction est très nette quand on l'applique à des alcools secondaires, mais qu'elle marche plus faiblement dans le cas des primaires. Par conséquent, il a été nécessaire de choisir des alcools appropriés sur lesquels on pourrait étudier facilement et sans ambiguïté la cinétique de la réaction et aussi les phénomènes secondaires qu'elle pourrait engendrer.

Les alcools choisis à cet effet devaient satisfaire à plusieurs conditions, notamment :

a) avoir un point d'ébullition assez élevé, afin que les conditions de température soient analogues à celles que nous avons utilisées dans les essais préliminaires ;

b) être robustes ;

c) être saturés (la fixation d'hydrogène sur les doubles liaisons compliquent l'allure de la réaction).

Il s'agissait donc de comparer l'action déshydrogénante du nickel sur les alcools secondaires et primaires et d'en fixer les conditions.

Pour cela, nous avons soumis aux mêmes conditions opératoires un alcool secondaire et un alcool primaire de poids

moléculaire comparable, à savoir : le tétrahydroionol et le dodécanol (alcool laurique) et nous avons soumis les produits de réaction aux mêmes méthodes de contrôle, à savoir : dosage de la fonction cétone engendrée, dosage de la fonction alcool restant encore. Ce sera la matière du présent chapitre.

En possession de ces données techniques, nous pourrions alors étudier la cinétique de la réaction aussi bien dans le cas des alcools primaires que des alcools secondaires et l'exprimer par des courbes extrêmement suggestives, qui sont l'expression même de la loi de la réaction. Ce sera la matière du chapitre suivant.

Art. 1. — MATÉRIAUX D'ÉTUDE

§ 1. — *Tétrahydroionol* ($C^{13}H^{26}O$).

Ayant à ce moment à notre disposition une quantité relativement importante de tétrahydroionol provenant de l'hydrogénation catalytique de ionones ⁽¹⁾, nous l'avons choisi comme type d'alcool secondaire répondant aux conditions imposées. L'expérience nous a montré ultérieurement que le choix était heureux et qu'il nous fournissait un instrument de travail très commode.

Voici les caractéristiques du tétrahydroionol utilisé :

$$E_{14} = 134^{\circ}\text{--}135^{\circ}; \quad n_D^{18,5} = 1,4724; \quad d_4^{18,5} = 0,9073.$$

§ 2. — *Alcool laurique* ($C^{12}H^{26}O$).

Le choix de l'alcool primaire à utiliser nous a été dicté par les mêmes principes que dans le cas des secondaires.

Nous avons donc choisi l'alcool laurique, qui correspond tout à fait à ces desiderata et qu'on peut facilement se pro-

(¹) L. PALFRAY, S. SABETAY et J. KANDEL, *C. R.*, 203 (1936), 1376.

curer, sinon pur, du moins dans un état assez voisin de la pureté. Notre échantillon commercial fondant à $19^{\circ}5-20^{\circ}$, nous avons isolé, par simple distillation fractionnée, une fraction de cœur passant sous 15 mm., à $141^{\circ}-142^{\circ}$. Le point de fusion se situe à 24° . Une recherche d'aldéhyde nous donne un résultat négatif. La fonction alcool nous donne par titrage 99 o/o. On peut considérer cet alcool comme sensiblement pur. Par conséquent, nous avons pu le soumettre en toute confiance à l'action du nickel pour observer l'effet déshydrogénant de celui-ci.

Art. 2. — TECHNIQUE DES ESSAIS

§ 1. — *Contrôle du chauffage.*

Il faut fixer d'abord toutes les conditions opératoires afin que les différents essais soient toujours comparables.

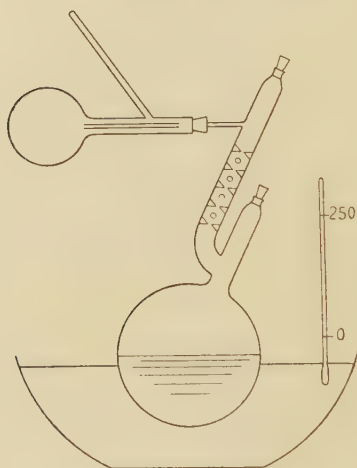


Fig. 1.

Nous avons toujours opéré sur des prises de 10 g., placées dans un ballon Vigreux, légèrement incliné en arrière, afin que la vapeur puisse mieux refluer. Le ballon plonge dans un bain métallique, dont on maintient la température constante. La température, telle que nous l'indiquons par la suite, est toujours celle du bain métallique extérieur, mais nous avons constaté qu'il n'y a jamais eu un écart de

plus d'un degré entre la température du bain et la tempé-

rature du liquide à l'intérieur du ballon. La figure précédente montre l'arrangement du ballon.

Les essais se font de la façon que voici :

On met dans le ballon la quantité voulue de substance et le nickel. On règle la température du bain métallique. Quand la température fixée est atteinte, on plonge le ballon dans le bain et on le fixe dans la position indiquée sur le dessin. La température baisse de quelques degrés, mais au bout de quelques minutes elle remonte à la valeur requise. On laisse ainsi digérer le mélange pendant un certain temps, puis on enlève le ballon et soumet le produit de la réaction à un traitement ultérieur approprié.

Ainsi avons-nous, dans certains cas, simplement filtré le produit provenant de la réaction et dosé, dans le filtrat, l'alcool et la cétone. Dans d'autres cas, nous l'avons soumis à un fractionnement serré pour isoler les constituants.

§ 2. — Méthodes de dosage.

a) *De la fonction alcool restante* (acétylation pyridinée).

— Dans tous les essais que nous allons décrire ci-dessous, nous avons effectué le dosage de la fonction alcool par la méthode dite d'acétylation pyridinée de R. Delaby et S. Sabetay (¹) dont nous allons rappeler, en quelques mots, le principe.

On chauffe, pendant 1 heure environ, 1 g. du produit à doser avec 5 cm³ de mélange acétylant (une partie d'anhydride acétique avec deux parties de pyridine anhydre). On fait un témoin et on titre avec de la potasse N/2. Par différence, on a la proportion d'acétate formé, c'est-à-dire la teneur en fonction alcool (étant donné que dans les cas où nous l'appliquons, l'acétylation est quantitative).

Calcul d'erreur : dans ce dosage on peut commettre, sur

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 5 (1938), 1419.

la pesée de la prise, une erreur qui peut atteindre au maximum $1/2$ mg., pour une prise de 1 g., ce qui fait une erreur relative de $1/2000$, par conséquent négligeable. On peut commettre encore une erreur d'une goutte sur la prise du mélange acétylant (5 cm^3) ce qui fait $1/20 \times 5\text{ cm}^3 = 1\text{ o/o}$ d'erreur relative. On peut commettre encore une erreur sur le titrage par la potasse, une goutte sur le témoin et une goutte sur le dosage. Comme la différence entre les deux volumes est de l'ordre de 10 cm^3 , cela fait une erreur de $1 : 10 : 10 = 1\text{ o/o}$.

D'où l'on peut conclure que la précision des résultats de dosage par l'acétylation peut être estimée à $\pm 2\text{ o/o}$.

b) *De la fonction carbonyle (oximation)*. — On traite environ 1 g. du produit par 25 cm^3 d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après un quart d'heure de contact, l'acide chlorhydrique libéré par la réaction :



est titré, en présence du bleu de bromothymol, par de la potasse N/2. On fait un témoin dans les mêmes conditions et, de la différence, on déduit la teneur en carbonyle.

Calcul d'erreur : le virage en présence du bleu de bromothymol n'est pas tout à fait net. On peut se tromper sur 2-3 gouttes. Comme la potasse consommée dans nos dosages était de l'ordre de 5 cm^3 , cela fait une erreur de 2 o/o.

Résumé : Le résultat des dosages en alcool o/o et en cétone o/o que nous donnons par la suite n'est donc valable que dans la limite $\pm 2\text{ o/o}$; mais cette marge d'incertitude n'est pas de nature à affecter la signification des courbes représentatives.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMA

Ces principes étant posés, nous allons les appliquer à l'étude systématique des deux types d'alcools choisis, pour déterminer les conditions optima de la réaction.

Tout d'abord nous avons voulu voir si la réaction ne serait pas une fonction continue du temps, tendant vers un maximum asymptotique, comme c'est le cas pour l'estérification par exemple, ou bien s'il y aurait une durée optimum à partir de laquelle le rendement diminuerait.

Après quoi, nous avons déterminé, pour des temps égaux et inférieurs à l'optimum, l'influence de la température, puis celle de la quantité relative de nickel.

Tout naturellement, nous avons soumis à une étude distincte, d'abord notre alcool secondaire type : le tétrahydroionol, puis notre alcool primaire type : l'alcool laurique.

Art. 1. — TÉTRAHYDROIONOL

§ 1. — *Rôle des variables* ⁽¹⁾.

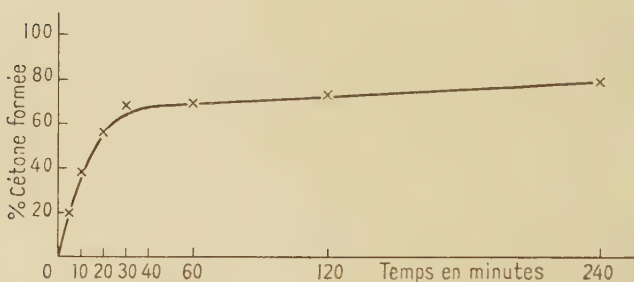
a) *Influence du temps de chauffage.* — Nous avons pris des échantillons de 10 g. de tétrahydroionol que nous avons additionnés de 0 g. 5 de nickel usagé, provenant d'autres

(1) La substance de cet article a fait l'objet d'une Note aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. L. PALFRAY, S. SABETAY et A. HALASZ, *C. R.*, 208 (1939), 1654.

hydrogénations. On chauffe ces échantillons pendant des durées croissantes mais toujours à la même température rigoureusement maintenue. A la fin, on filtre pour éliminer le nickel et, dans le filtrat, on dose, par simple oximation, la cétone produite.

Voici les résultats : température = 220°, courbe n° 1.

Temps en minutes	5	10	15	30	60	120	240
Cétone o/o.	20	38	56	68	69	73	78



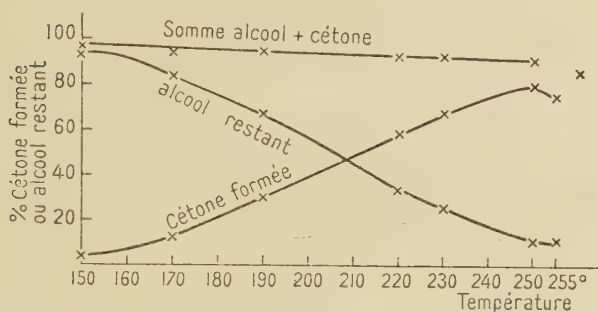
Courbe 1. — Influence du temps de chauffage.

Le facteur temps étant déterminé, on remarquera que la réaction est déjà assez avancée au bout d'une heure.

b) *Influence de la température.* — D'après ce qui précède, on pourra donc étudier le rôle du facteur « température » en chauffant ensemble le tétrahydroionol et le nickel pendant une heure, et faisant varier la seule température. Au bout de ce temps, nous dosons, dans le filtrat, l'alcool restant et la cétone formée.

Voici les résultats : courbe n° 2.

	150°	170°	190°	220°	230°	250°	255°
	—	—	—	—	—	—	—
Cétone o/o.	3,5	12,5	30	58	68	80	75
Alcool o/o.	94	83	67	34	26	11	11



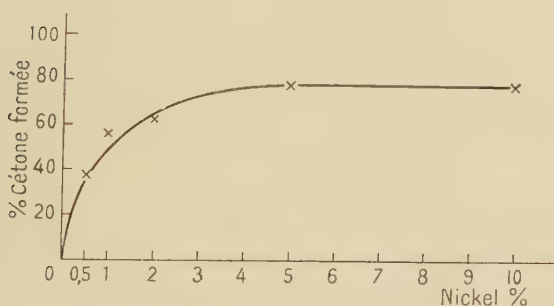
Courbe 2. — Influence de la température.

On voit que la température optimum est 250° et qu'à 255° le rendement s'abaisse déjà.

c) *Influence de la quantité relative de nickel.* — On chauffe à 250°, pendant 1 heure, les échantillons de 10 g. avec des quantités croissantes de nickel. On dose la cétone par oximation.

Voici les résultats : courbe n° 3.

Nickel o/o.	0,5	1	2	5	10
Cétone o/o.	38	56	62	78	77



Courbe 3. — Influence de la quantité de nickel.

On voit que la proportion la plus favorable est de 5 o/o.

§ 2. — *Discussion des résultats.*

a) *La réaction est du premier ordre.* — La courbe 1 a une allure asymptotique : la vitesse de la réaction diminue, tout naturellement, en même temps que la concentration. Nous pouvons en conclure que la réaction est du premier ordre. En effet :



Pour confirmer cette interprétation, nous avons recueilli sur une cuve à mercure l'hydrogène dégagé. Ce volume a été en concordance avec le poids de tétrahydroionol mis en œuvre, et aussi avec le poids d'alcool transformé en cétone, comme on le voit d'après les dosages effectués. •

En effet, voici les résultats du dégagement gazeux dans le cas du tétrahydroionol.

Une prise de 1 g. 052 dégage, pendant 1 heure, à 250°, 90 cm³ d'hydrogène, mesurés à la pression de 756 mm. de mercure et à la température de 18°. Le taux de la cétone formée est de 78 o/o. Théoriquement on devrait avoir 91 cm³ 5 d'hydrogène à 760 mm. et 0°. En faisant les corrections de pression et de température et tenant compte de l'humidité, nous avons recueilli, en fait, 82 cm³ d'hydrogène. Ce qui fait 82/91,5 = 89,7 o/o de la théorie. Nous pouvons donc appliquer la formule des vitesses de réaction du premier ordre :

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

où a représente la concentration initiale en alcool et x le pourcentage de la cétone formée. En effet :

Temps en minutes	Cétone formée o/o	k
5	20	0,0194
10	38	0,0194
15	56	0,0237
30	68	0,0166

Si le résultat n'est pas rigoureusement d'accord avec les données théoriques, il ne faut pas oublier que les dosages ne peuvent être estimés exacts qu'à ± 2 o/o près.

b) *Réactions secondaires possibles.* — Mais, d'une façon générale, la réaction ne présentera pas toujours une allure aussi régulière, parce que des réactions secondaires peuvent intervenir et superposer leur effet à celui de la réaction principale. Dans le cas simple du tétrahydroionol, nous pouvons déjà remarquer une certaine réduction de la fonction alcool par l'hydrogène dégagé. En effet, nous avons recueilli une petite quantité d'eau et de carbure saturé. D'autre part, Palfray et Sabetay ⁽¹⁾ en déshydrogénant le méthylphénylcarbinol, ont obtenu, à côté de l'acétophénone, une grande quantité d'éthylbenzène.

On peut envisager que l'hydrogène, correspondant à la cétone formée, réagit sur l'alcool restant, et le réduit en carbure et eau.

On peut supposer aussi, tout au moins en partie, qu'il se fasse une réduction directe du groupement CO en CH³, par effet Clemmensen catalytique.

Si on établit le bilan, d'après les quantités trouvées pour la cétone formée et l'alcool restant, on voit immédiatement que la somme n'est jamais égale à 100 o/o. Bien plus, elle diminue régulièrement avec l'élévation de la température. La régularité de cette diminution de la somme alcool + cétone, devient beaucoup plus évidente si on construit la courbe cétone + alcool, en fonction de la température. On voit alors nettement que le taux de réduction de la fonction alcool augmente avec la température, comme l'a déjà remarqué R. Paul ⁽²⁾. Cette hydrogénation est la cause pour laquelle le rendement en cétone n'augmente pas au delà d'une certaine limite (80-88 o/o) ⁽³⁾.

⁽¹⁾ C. R., 208 (1939), 109.

⁽²⁾ R. PAUL, C. R., 208 (1939), 1319.

⁽³⁾ V. courbe 2.

§ 3. — *Métaux autres que le nickel.*

Il était particulièrement intéressant de savoir si d'autres métaux, habituellement utilisés en catalyse, et même préconisés spécialement pour la déshydrogénation des alcools, auraient dans les conditions où nous nous mettons, une activité comparable avec celle du nickel. Nous en avons donc choisi plusieurs pour les mettre en œuvre, dans des conditions rigoureusement identiques, à savoir : même alcool utilisé : le tétrahydroionol ; même durée de chauffage : 1 heure à 250° ; même poids de catalyseur : 5 o/o.

Voici les résultats :

Métal	Cétone o/o	Activité comparée par rapport à celle du nickel réduit
Nickel réduit	80	1
Cuivre réduit.	59	0,74
Cuivre en poudre.	22	0,27
Palladium réduit.	8,6	0,107
Fer réduit.	7,3	0,093
Platine en poudre	5,8	0,073
Argent réduit.	3	0,038

On voit qu'à part le nickel, il n'y a que le cuivre qui manifeste des propriétés déshydrogénantes intéressantes et encore sont-elles bien inférieures à celles du nickel.

Art. 2. — DODÉCANOL (ALCOOL LAURIQUE).

Il pourrait paraître peu logique de traiter les alcools primaires après les secondaires, mais il y a, dans le cas des

(¹) La substance de cet article a fait l'objet d'une note aux *C. R. de l'Académie des Sciences*. A. HALASZ, *C. R.*, 209 (1939), 1000.

alcools primaires, des phénomènes accessoires qui compliquent l'allure de la réaction. Nous avons jugé préférable de les traiter après les secondaires, où le phénomène se dégage avec plus de netteté. Palfray et Sabetay avaient remarqué que le taux de déshydrogénation était bien plus faible pour les alcools primaires que pour les secondaires. R. Paul ayant étudié aussi quelques cas de déshydrogénation, a noté également que les résultats sont plus faibles avec les alcools primaires. Il attribue ce fait à la réduction du groupement CH^2OH en CH^3 et à la scission de l'aldéhyde en CO et carbure de dégradation. Par ailleurs, il n'a précisé ni l'allure, ni la cinétique de la réaction. En vue de mieux dégager l'allure de la réaction nous avons conduit nos essais sur l'alcool laurique, suivant la même technique que sur le tétrahydroionol.

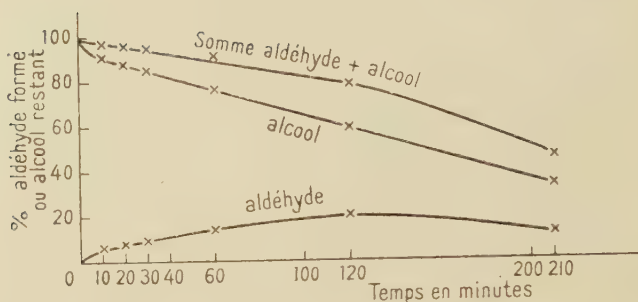
§ 1. — *Rôle des variables.*

a) *Influence du temps de chauffage.* — Ici encore, nous prenons des échantillons de 10 g. d'alcool laurique, que nous additionnons de 5 o/o de nickel réduit, et nous chauffons au bain métallique, dont la température est soigneusement réglée et maintenue constante. On met le ballon dans la position déjà indiquée au début (fig. 1) et on chauffe pendant des temps croissants. A l'arrêt de la réaction, on filtre à chaud pour séparer le nickel. Puis on dose l'aldéhyde par oximation à froid et l'alcool par acétylation pyridinée.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Alcool laurique. Température 250°. Courbe n° 4.

Temps en minutes	10	20	30	60	120	210
Aldéhyde o/o	6	8	9,5	15	20	12
Alcool o/o	91	88	85	76	59	33
Somme o/o	97	96	94,5	91	79	45



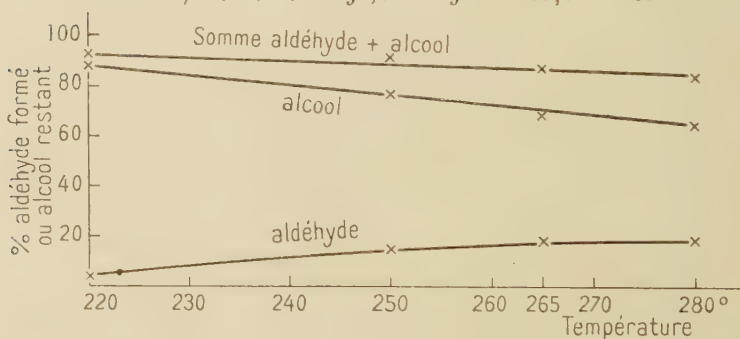
Courbe 4. — Influence du temps de chauffage.

Comme on le voit, le rendement maximum en aldéhyde est de 20 o/o et c'est au bout de 2 heures qu'il est obtenu.

b) *Influence de la température.* — Nous avons fait des essais comparatifs, à des températures échelonnées de 220° à 280°, avec une durée uniforme de chauffage de 1 heure.

Les dosages ont été effectués de la même façon que précédemment. Voici les résultats obtenus (Courbe 5).

Température.	220°	250°	265°	280°
Aldéhyde.	3,5	15	18,5	19
Alcool o/o	88	76	68	64
Somme o/o	91,5	91	86,5	83



Courbe 5. — Influence de la température.

Ici encore on remarque que la quantité d'alcool disparu augmente linéairement avec la température, mais comme il

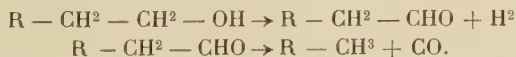
y a aussi le même phénomène de dégradation de l'aldéhyde en carbure, les rendements en aldéhyde n'augmentent pas.

c) *Influence de la pression.* — On pouvait penser que sous un vide partiel de 150 mm. l'aldéhyde distillerait et échapperait à la dégradation. Or, les rendements n'ont pas été améliorés, ce qui tient sans doute à la proximité des points d'ébullition de l'alcool et de l'aldéhyde, quand le poids moléculaire est aussi élevé.

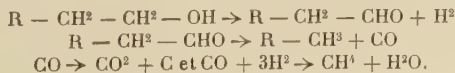
§ 2. — *Discussion des résultats.*

Comme on le voit, la disparition de l'alcool peut être regardée comme rigoureusement linéaire, sauf pour les 10 premières minutes, ce qui est tout à fait naturel puisque le niveau de température ne peut pas s'établir instantanément.

Il n'en va pas de même pour la quantité d'aldéhyde présent, qui augmente beaucoup moins vite et passe même par un maximum au bout de 2 heures ; c'est donc qu'il se fait, aux dépens de l'aldéhyde, une réaction secondaire qui tend à devenir prépondérante avec le temps. D'ailleurs, cela se remarque bien sur la courbe aldéhyde + alcool en fonction du temps. La somme aldéhyde + alcool qui devrait demeurer constante, est toujours inférieure à 100, le déchet, qui croît avec le temps, est toujours représenté par une fraction de tête de la distillation. C'est un carbure de dégradation ⁽¹⁾ à un carbone de moins, que nous avons recueilli et identifié. Il se fait donc la réaction suivante :



(¹) H. GAULT, L. PALFRAY et PAO-TING HSU, *C. R.*, 209 (1939), 999. Les auteurs admettent, dans le cas de l'alcool laurique, les réactions suivantes :



Pour contrôler la décomposition de l'aldéhyde laurique en CO et carbure saturé en C^{11} , nous l'avons soumis lui-même, à 250° , pendant 1 heure, à l'influence de nickel. Nous avons effectué, avant et après, un dosage, dont voici les résultats :

Avant : aldéhyde 98 o/o

Après : aldéhyde 30 o/o.

En outre, par fractionnement, nous avons isolé le carbure en C^{11} .

A cause de la réaction secondaire qui devient ici prépondérante, notamment la décomposition des aldéhydes en CO et carbure en $C_n - 1$, le rendement ne dépasse pas 20 o/o. En opposition avec le cas des cétones où le rendement atteignait 80 o/o, la réaction perd de ce fait beaucoup de son intérêt pratique. Néanmoins, dans le cas des aldéhydes gras lourds, cette technique peut toujours se réclamer de sa grande simplicité, d'autant plus que le rendement, dans le cas de l'oxydation chromique, n'est pas beaucoup plus élevé.

L'aldéhyde dont il s'agit ici peut être facilement séparé du mélange réactionnel par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite, qu'on hydrolyse ensuite, après l'avoir soigneusement lavée à l'éther anhydre. On obtient ainsi l'aldéhyde laurique. Nous l'avons identifié par fusion mélangée de sa semicarbazone : $F = 102,5$.

DEUXIÈME PARTIE

INFLUENCE DU RESTE DE LA MOLECULE

(DÉSHYDROGÉNATION D'ALCOOLS SECONDAIRES ET PRIMAIRES)

(Préparation de cétones et d'aldéhydes).

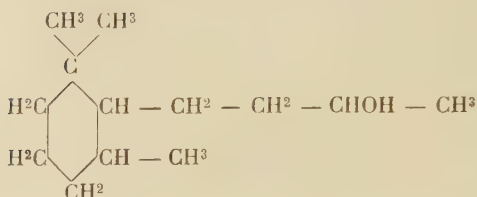
CHAPITRE PREMIER

DÉSHYDROGÉNATION DE CERTAINS ALCOOLS SECONDAIRES

Nous avons vu les conditions, l'allure et la cinétique de la réaction. Nous allons maintenant en étendre l'application à d'autres alcools, en vue de la préparation des cétones correspondantes ; nous commencerons par certains alcools secondaires choisis pour leur analogie de structure avec le tétrahydroionol qui nous a guidé dans l'établissement des conditions de la réaction.

Art. 1. — MONOALCOOLS SECONDAIRES

Nous avons repris en détail la déshydrogénation du tétrahydroionol en tétrahydroionone, puis nous y avons ajouté celle du méthyltétrahydroionol en méthyltétrahydroionone, et celle de plusieurs alcools cyclaniques ou arylaliphatiques.

§ 1. — *Tétrahydroionol* ($C^{13}H^{26}O$)

Cette fois, nous avons pris une quantité de tétrahydroionol plus élevée : à savoir 80 g. parce qu'il s'agissait, maintenant, d'isoler la cétone à l'état tout à fait pur et de justifier l'utilisation de notre réaction, en vue de substituer la déshydrogénation à l'oxydation, à l'échelle des opérations de laboratoire.

Les 80 g. de tétrahydroionol, additionnés de 5 o/o de nickel, sont chauffés à 250° pendant une heure. Après filtration, on soumet une prise d'essai à l'oximation. Ce dosage nous donne une teneur de 80 o/o en carbonyle, évalué en tétrahydroionone.

Il faut maintenant séparer la cétone de l'alcool; nous avons recours pour cela à la boratisation. Suivant la méthode O. Zeitschell ⁽¹⁾, on prend donc 80 g. du mélange provenant de la déshydrogénation, on les met dans un ballon Vigreux, et on y ajoute 3 g. d'acide borique pulvérisé. On fait un vide de 70 à 80 mm. et chauffe sur bain d'eau, pendant 4 à 5 heures. Au cours du chauffage, on ajoute, en plus, 2 g. d'acide borique. Après quoi, on change de récepteur et distille au bain d'huile. D'abord, il passe un peu d'eau et de carbure, ensuite la température s'élève rapidement à 145° puis 155°, sous 25 mm. A ce moment, on change encore de récepteur et recueille finalement 62 g. d'une fraction qui passe à 128°-129° sous 15 mm. ce qui fournit un rendement

(1) O. ZEITSCHELL, Brev. all. 444 640 et 448 419.

de 78 o/o. Une nouvelle rectification ne change pas les constantes :

$$E_{15} = 128^{\circ}\text{--}129^{\circ}; n_D^{18} = 1,4672; d_n^{18} = 0,9133.$$

Par oxydation chromique du tétrahydroionol, Kandel avait obtenu :

$$E_{14} = 127^{\circ}; n_D^{15,5} = 1,4680; d_4^{15,5} = 0,9140.$$

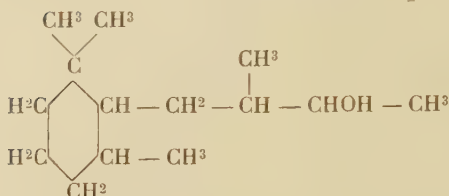
Nous avons préparé la semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool à 95°, fond à 192° et, par fusion mélangée avec celle de Kandel, ne donne aucune dépression.

On voit donc que nous nous trouvons en plein accord avec lui, et que la cétone obtenue par la voie que nous avons utilisée est, d'emblée, tout à fait pure.

Par oxydation chromique, Kandel (1) avait obtenu un rendement en cétone de 88 o/o. Nous avons obtenu 78 o/o net, mais l'alcool qui reste est bloqué sous forme d'ester borique (10 o/o). Par chauffage, avec de l'eau chaude, de cet ester, nous avons récupéré 8 g. d'alcool, ce qui fait un rendement total d'environ 84 o/o, c'est-à-dire sensiblement égal à celui de l'oxydation chromique.

Mais un avantage certain, c'est qu'on obtient ici la cétone d'une manière tout à fait simple. Il s'agit, en effet, uniquement d'un chauffage sur nickel, suivi d'une boratisation. D'autant plus que la boratisation n'est même pas une opération supplémentaire puisqu'il fallait l'appliquer également au produit de l'oxydation chromique si l'on voulait séparer la cétone à l'état tout à fait pur. On pourrait même, à la rigueur, éviter la boratisation et se contenter d'un simple fractionnement serré. Dans la méthode par oxydation, il fallait préparer une solution oxydante, faire plusieurs extractions à l'éther, laver la solution éthérée, sécher sur sulfate de sodium, chasser l'éther, pour arriver finalement au même point que par un simple chauffage en présence de nickel.

(1) J. KANDEL, *Ann. Chim.* **11** (1939), 104.

§ 2. — *Tétrahydrométhylionol* ($C^{14}H^{28}O$)

L'alcool soumis ici à la déshydrogénation provenait d'une méthylionone (Iraldéine commerciale), hydrogénée. Cet alcool est constitué par plusieurs isomères que nous n'avions pas à isoler ⁽¹⁾. Ses constantes étaient :

$$E_{17} = 1420-1430; n_D^{14,5} = 1,4753; d_4^{15} = 0,9066.$$

Un dosage, par oximation, du groupe carbonyle, se montrait négatif. Le dosage de la fonction alcool accusait une teneur en tétrahydrométhylionol de 97 o/o.

Pour le déshydrogéner nous avons opéré comme précédemment.

Nous chauffons pendant une heure, à 250°, avec 2 g. 5 de nickel, 50 g. d'iraldéine hydrogénée. A la fin, nous filtrons et nous trouvons, par oximation, 79 o/o de cétone (tétrahydrométhylionone ($C^{14}H^{26}O$)). Nous faisons une boratisation, exactement de la même façon que précédemment. Nous isolons de cette façon, une cétone qui, redistillée, présente les constantes suivantes :

$$E_{15} = 1400-1420; n_D^{16} = 1,4682; d_4^{21} = 0,9108.$$

Elle fournit une semicarbazone qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, fond à 123°. Cette cétone n'ayant pas encore été décrite, nous l'avons régénérée de sa semicarbazone. Pour cela 20 g. de semicarbazone ont été traités pendant 15 minutes par 15 g. d'acide oxalique dissous dans

(1) Notre formule développée représente l'un des isomères, ce qui suffit ici.

150 cm³ d'eau chaude, puis on a entraîné à la vapeur d'eau. Le produit d'entraînement, extrait à l'éther, est distillé.

Les constantes, après rectification, sont :

$E_{15} = 1410-1420$; $n_D^{18} = 1,4680$; $d_4^{23} = 0,9094$. R_D : trouvé, 64,38 ; calculé, 64,66.

La semicarbazone, préparée de nouveau à partir de la cétone régénérée, fond comme auparavant à 123° (Maquenne). Un dosage d'azote vérifie la composition du corps.

Dosage de N (potasse glycérolique) ⁽¹⁾. — Prise = 0,1745 ; $SO^4H^{20} = 0,101$: 5,14. Trouvé N, 0/o 5,10. Calculé pour $C^{15}H^{29}N^3O$: 5,14.

Rappelons, toutefois, qu'il s'agit non d'une espèce chimique pure, mais d'un mélange de deux isomères comme l'iraldéine de départ, et à cause même de mode de préparation. La séparation des isomères n'entraîne pas dans le cadre de notre travail qui visait uniquement la déshydrogénation de l'alcool ou du mélange d'alcools.

§ 3. — Phénylméthylcarbinol ($C^8H^{10}O$) $C^6H^5-CHOH-CH^3$

L. Palfray et S. Sabetay ont déshydrogéné cet alcool et obtenu de l'acétophénone et de l'éthylbenzène. Nous avons repris ces expériences, afin de préciser davantage les conditions.

Pour nos essais, nous avons utilisé le phénylméthylcarbinol sensiblement pur, titrant 97 0/o par acétylation pyridinée. L'alcool ne contenait pas de traces de carbonyle décelable par oximation.

Nous avons chauffé à reflux (205°) avec 5 0/o en poids de nickel réduit, 100 g. de cet alcool, pendant une heure.

⁽¹⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY et S. ROVIRA, *C. R.*, 209 (1939), 483 ; S. ROVIRA, *C. R.*, 209 (1939), 754.

Après quoi, nous avons filtré pour séparer le nickel et sur le filtrat nous avons effectué une oximation et une acétylation pyridinée. Voici les résultats :

Oximation : 40 o/o d'acétophénone; acétylation : 34 o/o de phénylméthylcarbinol.

Par distillation, nous avons isolé, dans les produits de tête, de l'eau, puis 18 g. d'éthylbenzène, conformément aux résultats de L. Palfray et S. Sabetay. Nous n'avons pas trouvé trace de styrolène.

Nous voyons que la somme : alcool + cétone = 74 o/o, le reste étant un carbure. Par quel mécanisme se forme ce carbure ? On pourrait supposer qu'il provienne d'une déshydratation de l'alcool suivie d'une saturation de la double liaison. Mais alors on devrait obtenir la même proportion de carbure en traitant, par le nickel et dans les mêmes conditions, le phényléthanol lui-même. Comme on le verra par la suite (p. 53) cet essai a été fait. Il n'a donné que très peu de carbure. Donc cette hypothèse ne rend pas compte des résultats.

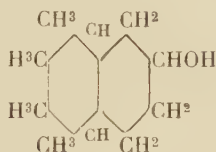
En revanche, ce qu'on peut invoquer comme très probable, c'est la réduction, par l'hydrogène libéré, soit de l'alcool lui-même, soit de la cétone formée.

§ 4. — *Benzoïne* ($C^{14}H^{12}O^2$), $C^6H^5-CHOH-CO-C^6H^5$

Nous sommes parti d'une benzoïne pure : $F = 131,5$ (Maquenne). Par excès de précaution, nous l'avons recristallisée encore une fois dans l'alcool à 95° : le point de fusion n'a subi aucun changement. Nous avons effectué la déshydrogénation sur un échantillon de 30 g. de cette benzoïne, additionné de 1 g. 5 de nickel réduit. Nous avons chauffé, pendant une heure, à 250° . Après filtration, le filtrat, qui avait une couleur jaune intense, a été traité par l'alcool à chaud. Par refroidissement, il s'est formé de grands cristaux de benzoïne non transformée. Nous les avons séparés par

essorage sur Buchner. Le liquide jaune, concentré, a laissé déposer, par refroidissement, des cristaux jaune pâle. Ils ont été recristallisés dans un mélange d'alcool et d'éther qui, par refroidissement, a donné de magnifiques cristaux jaunes : $F = 95^{\circ}$ (Maquenne). Nous avons effectué la fusion mélangée avec le benzile préparé par d'autres voies, et nous n'avons pas constaté de dépression. Le rendement en benzile pur était de 10 o/o environ.

§ 5. — β décalol ($C^{10}H^{18}O$)



Nous avons essayé l'action déshydrogénante du nickel sur cet alcool cyclanique ⁽¹⁾. L'échantillon dont nous nous sommes servi, redistillé sous un vide de 27 mm. passait entièrement à 137° - 138° . C'était un mélange de cis et trans ⁽²⁾ que nous n'avions pas à séparer et que nous avons utilisé tel quel.

Un dosage par oximation démontrait l'absence totale de fonction carbonyle.

Nous avons mis en œuvre un échantillon de 50 g. que nous avons additionné de 5 o/o de nickel réduit, puis, comme nous l'avons déjà exposé, nous avons laissé digérer pendant deux heures à 250° ; après quoi, nous avons distillé tout le liquide contenu dans le ballon, et soumis le distillat à la boratisation; mais, comme il fallait se défier de la possibilité de déshydrater le décalol en milieu acide borique, nous avons jugé plus pratique d'utiliser le borate de butyle à

⁽¹⁾ Préparé par hydrogénation complète du β -naphтол. L. PALFRAY, *C. R.*, 206 (1938), 1976.

⁽²⁾ A. HÜCKEL, *Ann.*, 441 (1925), 8 à 11 et 451 (1927), 109.

la place de l'acide borique. Nous avons opéré, suivant A. Kauffmann ⁽¹⁾, de la façon suivante :

Nous avons préparé le borate de butyle, suivant les indications mentionnées dans « *Organic Syntheses* » ⁽²⁾. Nous avons obtenu un rendement de 95 o/o par rapport à l'alcool butylique mis en œuvre. En flacon bouché, le borate de butyle est très stable.

Dans le ballon à distiller, on mélange le produit brut de la déshydrogénation avec une quantité calculée de borate de butyle, plus 10 o/o en excès. On chauffe lentement, sous un vide de 60 mm. L'alcool butylique, qui résulte du déplacement par l'alcool plus lourd, distille alors dès la température de 65°. Quand la distillation s'arrête, on chauffe dans un bain d'huile, sous un vide de 2 à 4 mm. Le borate de butyle en excès distille à son tour, ainsi qu'un peu de décalone. A ce moment, on change de récepteur et recueille la cétone. La β décalone ainsi obtenue est, encore une fois, soigneusement rectifiée et présente les constantes suivantes :

$$E_{15} = 114^{\circ}\text{--}115^{\circ}; d_4^{19} = 0,9843; n_D^{19} = 1,4685$$

ce qui concorde tout à fait avec les constantes données par H. Leroux ⁽³⁾, notamment :

$$E_{15} = 110^{\circ}; d^0 = 0,988; d^{16} = 0,979; n_D^{16} = 1,4834.$$

Nous avons isolé 38 g. de cétone ce qui fait 65 o/o de rendement.

Par oximation du produit initial on trouve 98 o/o de cétone, évaluée en β décalone.

Au moyen du réactif de Zelinsky, nous avons préparé la semicarbazone, qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique, fond à 197° (Maquenne).

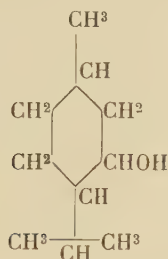
⁽¹⁾ A. KAUFFMANN, brevet français, n° 702 154.

⁽²⁾ *Organic Syntheses*, 13 (1933), 16.

⁽³⁾ H. LEROUX, *C. R.*, 141 (1905), 46 et *Ann. Chim.* [8], 21 (1910) 525.

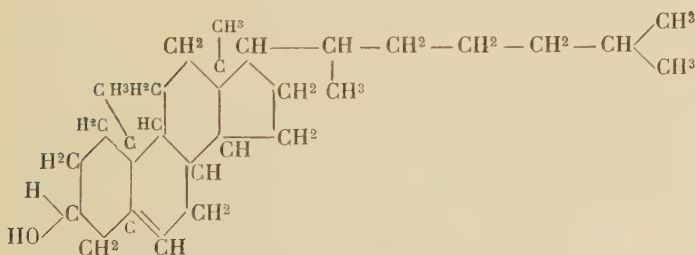
Par fusion mélangée avec la semicarbazone d'une décalone pure, obtenue elle-même par d'autres voies (oxydation chromique), pas de dépression.

§ 6. — *Menthol* ($C^{10}H^{20}O$)



L. Palfray et S. Sabetay ont déjà déshydrogéné le menthol et obtenu la cétone correspondante ou menthone. Nous avons voulu seulement contrôler si, par hasard, l'action du nickel ne provoquerait pas une inversion du pouvoir rotatoire. Après avoir déshydrogéné cet alcool par la méthode employée ci-dessus, nous avons examiné le pouvoir rotatoire. Nous avons trouvé un pouvoir rotatoire gauche, soit : $\alpha_D^{20} = -23^{\circ}30'$, nombre que représente bien le pouvoir rotatoire de la menthone gauche et nous montre que l'action du nickel n'a pas influé sur le signe de la rotation.

§ 7. — *Cholestérol* ($C^{27}H^{46}O$)



Le cas du cholestérol se présentait comme intéressant à

plus d'un titre. D'abord son importance biologique s'accroît de jour en jour. Ensuite, la déshydrogénation devait conduire à deux dérivés : la cholesténone ou la cholestanone suivant que la double liaison du noyau voisin fixerait ou non l'hydrogène libéré. Enfin, la présence même de la double liaison posait une question importante au sujet de la vitesse de déshydrogénation, car, d'après R. Paul ⁽¹⁾, la vitesse de réaction est ralentie par l'existence d'une double liaison, alors que Windaus ⁽²⁾, opérant en tube scellé, a constaté que la double liaison était apte à fixer l'hydrogène libéré.

Nous pouvions donc contrôler ces divers points en essayant la déshydrogénation du cholestérol.

Nous l'avons effectuée de la manière décrite plus haut et nous avons constaté que l'allure de la réaction est nette et régulière comme on le voit par la seule lecture des résultats :

<i>Temps</i> (en minutes)	5	15	30	60
<i>Cétone</i> o/o.	6	58	64	70
<i>Alcool</i> o/o.	95	44	33	30

Les dosages ont été effectués comme précédemment : par oximation, pour la fonction carbonyle et acétylation pyridinée, pour l'hydroxyle. Ces réactions marchent aussi bien dans le cas du cholestérol que pour les autres alcools.

Quant au produit, la question se pose de savoir si la cétone obtenue est éthénique (cholesténone) ou saturée (cholestanone).

Un moyen simple de contrôle se présentait à nous. C'était de recueillir l'hydrogène qui pourrait se dégager pendant la réaction. En effet, si l'hydroxyle secondaire se déshydrogène en cétone correspondante, il y aura une quantité équivalente d'hydrogène libéré, comme nous l'avons déjà constaté précédemment. Tout l'hydrogène qui n'est pas recueilli à l'exté-

⁽¹⁾ R. PAUL, *G. R.*, 208 (1939), 1319.

⁽²⁾ A. WINDAUS, *Ann.*, 453 (1927), 110.

rieur, on peut le supposer absorbé par la double liaison éthénique.

Les mesures effectuées nous ont donné les résultats suivants :

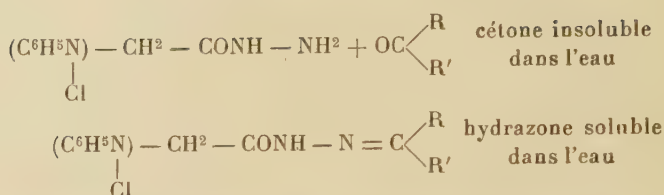
Si on tient compte de la quantité de cétone formée (70 o/o par oximation) et si H n'était pas absorbé, on devrait trouver, à partir de 10 g. de cholestérol, 408 cm³ d'hydrogène (0°, 760 mm.). Après correction (température, pression, humidité), nous avons trouvé 42 cm³, soit 10,3 o/o de la théorie.

Nous voyons qu'à peine 10 o/o de la quantité d'hydrogène libérée par la déshydrogénation sont recueillis à l'état libre, le reste est absorbé au cours de la réaction. Mais la question n'est pas si simple : en effet, l'hydrogène n'est pas nécessairement absorbé par la double liaison qui reste sur le cholesténone ; il peut également être absorbé par la double liaison du cholestérol, et alors on peut être en présence d'un mélange d'au moins 4 corps, même sans tenir compte de l'action isomérisante possible du nickel. A cause de leurs poids moléculaires élevés, et très voisins, à cause de la similitude de leurs propriétés, la séparation de ces corps est extrêmement pénible. Nous n'avons pas réussi à les isoler, ni même à faire cristalliser le mélange, qui est toujours resté sous la forme d'une huile extrêmement épaisse. Cependant, à l'aide du réactif de Girard et Sandulesco⁽¹⁾, nous avons réussi à séparer la fraction cétonique. Nous avons opéré de la manière suivante :

Le produit de la réaction est dissous dans l'alcool absolu. On ajoute ensuite 10 o/o en poids d'acide acétique, puis 10 o/o de réactif P. ou chlorure d'acétylhydrazide-pyridinium.

On chauffe le tout à reflux pendant 60 minutes. Pendant l'ébullition, le réactif P. se combine aux cétones dérivées du cholestérol, pour donner des composés hydrosolubles, insolubles dans l'éther.

(1) A. GIRARD et R. SANDULESCO, *Helv. Chim. Acta*, **19** (1936), 1095.



Après refroidissement, on verse cette solution alcoolique dans de l'eau glacée, contenant assez de soude pour neutraliser les 9/10 de l'acide. Il faut que la solution soit diluée de telle façon qu'elle contienne 10-20 o/o d'alcool. On extrait cette solution plusieurs fois par l'éther. Les fractions non cétoniques sont ainsi enlevées. A la solution aqueuse, on ajoute alors de l'acide chlorhydrique pour hydrolyser le composé soluble et on l'abandonne au repos. Après une heure, on procède à une nouvelle extraction qui, après distillation de l'éther, nous fournit, cette fois-ci, la partie cétonique.

Mais même débarrassée des fractions non cétoniques, cette partie se présente encore sous forme d'une huile épaisse que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser pour en déterminer la constitution.

D'ailleurs, cela n'entrait pas dans le cadre de notre travail qui était spécialement celui du passage de la fonction alcool à la fonction cétone par déshydrogénation.

Art. 2. — DÉSHYDROGÉNATION DE QUELQUES DIOLS SECONDAIRES

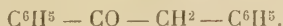
Dans ce qui précède, nous avons étudié l'action du nickel sur quelques monoalcools. Il était évidemment important de soumettre à la même action certains diols, à savoir : le diphénylethanediol symétrique et les trois cyclohexanediols.

§ 1. — *Diol bisecondaire diphenylé :* *hydrobenzoïne = diphenyl 1-2 ethanediol*



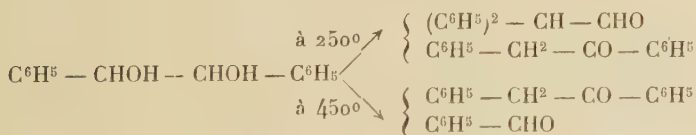
Nous avons effectué la déshydrogénation de ce glycol dans des conditions identiques aux autres alcools, c'est-à-dire que nous avons chauffé l'hydrobenzoïne pendant une heure avec 5 o/o de nickel. Après refroidissement, le produit de la réaction a été dissous dans l'alcool à 95° chaud, puis filtré, afin de le séparer du nickel. Par refroidissement, la solution abandonne de grands cristaux. On les isole par filtration et on prend le point de fusion. $F. = 134^{\circ}$. C'est de l'hydrobenzoïne non attaquée. En effet par fusion mélangée avec l'hydrobenzoïne de départ, nous n'observons pas de dépression.

La liqueur, débarrassée de ces cristaux, est concentrée au bain-marie et ensuite abandonnée à elle-même. Après une heure, on constate la formation des cristaux jaunes, point de fusion 95°. C'est le benzile $C^6H^5 - CO - CO - C^6H^5$. Par fusion mélangée, nous ne trouvons pas de dépression. La liqueur restante, concentrée de nouveau, abandonne des cristaux jaunâtres dont le point de fusion est 59°. Par plusieurs cristallisations dans l'alcool, le point de fusion remonte à 60°. C'est de la désoxybenzoïne



Par fusion mélangée nous ne remarquons pas de dépression.

La désoxybenzoïne a été obtenue par Mme Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur⁽¹⁾, en faisant passer les vapeurs d'hydroxybenzoïne à travers un tube garni de terre d'infusoires et porté à 250° ou 450°. Il y avait donc à la fois désoxydation et déshydratation partielle.



(1) Mme P. RAMART-LUCAS, *C. R.*, **186**, 1303; Mme P. RAMART et F. SALMON-LEGAGNEUR, *C. R.*, **186** (1928), 1849.

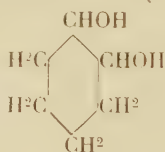
Mais le fait que nous trouvons du benzile (lequel est si facile à réduire en désoxybenzoïne) nous suggère l'hypothèse suivante : l'hydrobenzoïne s'est déshydrogénée en benzile $C^6H^5-CO-CO-C^6H^5$. H dégagé a réagi sur le benzile formé et l'a transformé en partie en désoxybenzoïne. En effet, nous avons trouvé plus de benzile que de désoxybenzoïne.

§ 2. — *Diols bisecondaires cyclaniques : cyclohexanediols*
 $C^6H^{12}O^2$

Ici, nous avons affaire à des diols, non plus arylaliphatiques, mais cyclaniques. Il n'est pas évident, *a priori*, qu'ils se comportent de façon analogue. Par ailleurs, suivant leur position en ortho, meta ou para, il est intéressant de voir dans quel sens la réaction sera orientée dans chaque cas.

Ces cyclohexanediols ont été préparés facilement à partir des diphéniols correspondants, par notre maître L. Palfray, qui a bien voulu mettre à notre disposition, le puissant appareillage d'hydrogénation, qu'il a décrit ailleurs ⁽¹⁾.

a) *Cyclohexanediol 1-2* (Pyrocatechite)



Ce corps a été préparé par l'hydrogénation du diphenol 1-2 (pyrocatechine) sous 150 kg. et à 160° environ, sans solvant ⁽²⁾.

Le produit brut cristallisé, qui est évidemment un mélange

⁽¹⁾ L. PALFRAY, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1936), 508.

⁽²⁾ L. PALFRAY, Quelques nouveaux aspects de l'hydrogénation catalytique sous pression. La Technique des Industries Chimiques (1939), *Science et Industrie*, n° 284 bis, 53.

d'isomères cis et trans, fond à 72° . Nous l'avons traité tel quel, sans nous préoccuper d'isoler les isomères eux-mêmes.

Nous avons soumis à l'action du nickel, 30 g. de cette substance, dans les conditions habituelles, pendant 2 heures, puis nous avons élevé la température, et distillé tout le liquide contenu dans le ballon, afin de le séparer du nickel. A ce moment, une oximation nous accuse 20 o/o de cétone exprimée en cyclohexanolone.

Mais suivant le degré de déshydrogénation, on peut envisager, comme possible, la présence de 4 corps :

- | | |
|---------------------|--------------------|
| a) Cyclohexanediol | c) Cyclohexanolone |
| b) Cyclohexanédione | d) Cyclohexanone. |

Si donc il y a trois composés cétoniques, notre oximation sera impuissante à nous renseigner sur les produits présents dans le distillat. La séparation de ces corps n'est pas aisée, à cause de leur extrême solubilité dans presque tous les solvants.

Par ailleurs, et pour des raisons analogues, la boratisation serait inopérante. Le distillat réduit déjà à froid, et avec une grande énergie, la liqueur de Fehling. Heureusement, nous avons remarqué alors que le distillat, si on le traite par le bisulfite de sodium, forme immédiatement un composé bisulfitique cristallisé. Nous avons filtré ces cristaux sur Büchner et lavé le composé bisulfitique plusieurs fois, avec de l'éther anhydre. Après ce lavage, le composé est complètement blanc. Nous avons d'abord essayé de l'hydrolyser avec une solution de carbonate de sodium, mais, à cause de la lenteur de la réaction, nous n'avons pas jugé l'essai satisfaisant et nous avons utilisé l'acide sulfurique. Nous avons donc dissous dans l'eau le composé bisulfitique et ajouté un peu d'acide sulfurique ; immédiatement on constate un dégagement de SO^2 ; on continue à chauffer au bain-marie jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur de SO^2 . A ce moment, on laisse la solution sur bain-marie, afin de la concentrer un

peu. On laisse refroidir et fait une extraction à l'éther. A cause de la solubilité du produit dans l'eau, d'où résulte un coefficient de partage, nous avons été obligé de répéter l'opération jusqu'à 10 fois. Les extraits étherés sont réunis et séchés sur sulfate de sodium. On chasse l'éther, mais pas complètement et la solution restante est mise dans une capsule où elle abandonne des cristaux un peu jaunâtres. Ces cristaux réduisent à froid la liqueur de Fehling et fondent au bloc Maquenne à 131°, en se sublimant. Ce sont là les caractéristiques de la cyclohexanolone. Par fusion mélangée avec la cyclohexanolone obtenue par d'autres voies, nous n'avons pas trouvé de dépression. La cyclohexanolone possède une odeur agréable rappelant celle du café. Nous notons que presque tous les auteurs ⁽¹⁾ donnent des points de fusion différents, mais sans indiquer la technique mise en œuvre. Aussi nous avons repris le point de fusion au tube capillaire, et nous avons trouvé 89° à 90°, ce qui semble indiquer que la plupart des auteurs ont opéré en tube capillaire. Nous avons isolé 6 g. (20 o/o) de cyclohexanolone, ce qui est en accord avec l'oximation et nous montre qu'il ne se forme pas d'autre corps cétonique que la cyclohexanolone.

(1) L. BOUVEAULT et F. CHEREAU, *C. R.*, **142** (1906), 1086, donnent F. = 113°, en vase clos.

A. KÖTZ et T. GRETHE, *J. pr. Chem.*, [2], **80** (1909), 488, indiquent 92°5 (sans préciser le mode opératoire).

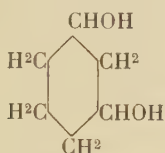
A. KÖTZ, K. BLENDERMANN, R. ROSENBUSCH, E. SIRRINGHAUS, *Ann.*, **400** (1913), 62, donnent : F. = 98° (sans préciser le mode opératoire).

R. WILLSTATTER, E. SONNENFELD, *Ber.*, **46** (1913), 2957, notent : 113° et après solidification, 90°.

M. BERGMANN et M. GIERTHE, *Ann.*, **448** (1926), 60, comparent les différents points de fusion ; de leur côté, ils trouvent de 92° à 98°, après distillation ou cristallisation dans l'alcool le point de fusion monte à 130°.

A. KÖTZ et K. RICHTER, *J. pr. Chem.*, [2], **3** (1925), 394, indiquent que, après cristallisation dans l'alcool méthylique, on trouve 108° (sans préciser le mode opératoire).

G. PH. G. MOEYS et N. SCHOORL, *Pharm. Weekblad*, **71** (1934), 1027, F. = 91°.

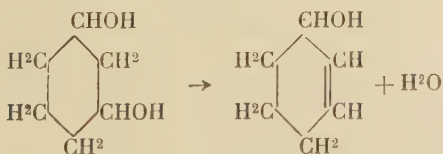
b) *Cyclohexanediol 1-3* (Résorcite)

Ce glycol a été aussi préparé par hydrogénation de la résorcine, suivant la technique décrite précédemment. Nous avons utilisé, pour la déshydrogénation, un mélange de *cis* et *trans*, fondant vers 63°. En procédant au chauffage de ce diol, en présence du nickel, à 250°-260°, nous avons remarqué, au bout de quelques minutes, la formation d'une mousse abondante. En outre, nous avons recueilli de l'eau, qui a commencé à distiller. On a continué ainsi jusqu'à complète disparition de la mousse, ce qui a demandé environ une heure.

A ce moment, on élève la température du bain afin de faire un fractionnement. D'abord le thermomètre s'arrête à 99°, c'est l'eau qui passe. Ensuite la température monte brusquement à 156° et reste fixe jusqu'au moment où tout le liquide contenu dans le ballon a distillé. Ce liquide, qui passe à 156°, possède une forte odeur de cyclohexanone, très caractéristique. Nous en avons fait la semicarbazone, qui a fondu à 168°-169° et qui, par fusion mélangée avec la semicarbazone de la cyclohexanone, n'a donné aucune dépression.

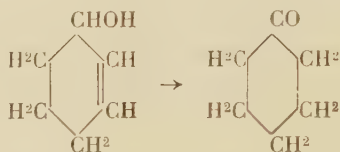
L'interprétation du résultat se présente donc d'elle-même.

Il se fait d'abord une déshydratation du cyclohexanediol en cyclohexénol + eau.



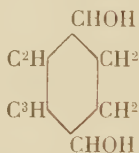
Dans une deuxième phase, le cyclohexénol se déshydrogène

en cétone correspondante et l'hydrogène libéré se fixe sur la double liaison résultant de la déshydratation.



Cette réaction est intégrale, c'est-à-dire, qu'au bout d'un certain temps : une heure à une heure et demie, le diol mis en œuvre est totalement transformé en cyclohexanone. Cette marche de la réaction ne doit pas nous étonner. En effet, la position 1-3 est, comme on sait, favorable à la déshydratation. Sabatier et Mailhe-(¹) hydrogénant la résorcine à 180°, sous 50 kg. ont observé qu'à côté du diol, il se forme aussi du cyclohexanol, dans une proportion assez importante.

c) *Cyclohexanediol* 1-4 (quinite)



Ce glycol a été préparé par l'hydrogénation du diphénol correspondant ou hydroquinone, dans l'appareil L. Palfray. Le mélange d'isomères fond à 100°-101°.

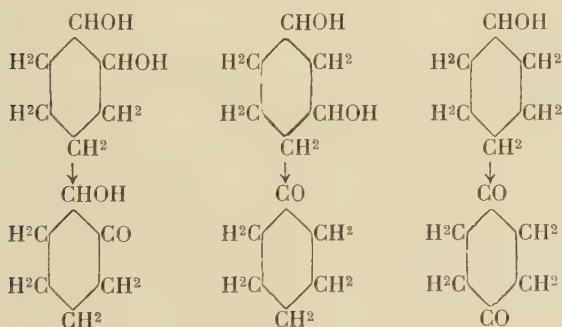
En vue de la déshydrogérer, nous avons opéré de la même façon que pour les autres. Mais nous avons, dès l'abord, observé que la réaction progresse ici moins vite que d'ordinaire. Ainsi, au bout de trois heures de chauffage avec le nickel, nous trouvons par oximation 36 o. o de cétone, exprimée en cyclohexanedione. Nous filtrons le produit pour le libérer du nickel. Le filtrat donne facilement une semicarba-

(¹) P. SABATIER et A. MAILHE, *C. R.*, **146** (1908), 1193.

zone F. = 310° (bloc Maquenne). Ce point de fusion de la semicarbazone correspond au point de fusion de la disemicarbazone de la cyclohexandione 1-4 obtenue par oxydation chromique de la quinite, suivant les indications de S. Sabetay et J. Bléger ⁽¹⁾. Par fusion mélangée des semicarbazones obtenues par ces deux voies différentes, nous n'avons pas observé d'abaissement du point de fusion, donc la quinite déshydrogénée par le nickel donne bien la dione correspondante.

CONCLUSION

On voit donc que les trois cyclohexandiols se comportent différemment. Le premier donne la cyclohexanolone, le deuxième, la cyclohexanone, le troisième la dione. Ce qui est strictement en rapport avec leur constitution de diols 1-2, 1-3 et 1-4, et l'influence mutuelle des fonctions dans ces trois positions respectives.



Notons, d'après ce qui précède, qu'on peut profiter de ces différences d'action pour identifier la résorcite et même la

(¹) S. SABETAY et J. BLÉGER, *C. R.*, **191** (1930), 102.

doser, dans un mélange des trois diols. A cet effet, nous avons fait un mélange synthétique de trois diols à 33 o/o de chacun d'eux. Nous avons fait digérer le mélange pendant une heure, à 250° avec, 5 o/o de nickel, après quoi, nous avons distillé et recueilli la fraction qui passait à 156°, c'est-à-dire la cyclohexanone, comme nous l'avons déjà mentionné à propos du cyclohexanediol 1-3. Le rendement en cyclohexanone à partir de cyclohexanediol 1-3 était de 95 o/o, c'est-à-dire presque quantitatif. C'est donc une véritable méthode de dosage de la résorcite dans un mélange.

CHAPITRE II

DÉSHYDROGÉNATION DE CERTAINS ALCOOLS PRIMAIRES

Art. 1. — ALCOOLS ALIPHATIQUES

§ 1. — *Alcools aliphatiques saturés.*

Nous avons déjà vu que le rendement maximum en aldéhyde oscille autour de 20 o/o dans le cas de l'alcool laurique. Pour contrôler le degré de généralité de cette marche de la réaction, nous ferons maintenant des essais analogues avec les alcools en C¹¹, C¹⁴, C¹⁶ et C¹⁸ et nous verrons que les résultats sont du même ordre. Par conséquent, on peut considérer ce pourcentage comme une limite. Si on continue à chauffer au delà d'une heure, à 280°, ou au delà de deux heures, à 250°, on risque de détruire totalement l'aldéhyde et arriver au carbure à un carbone de moins.

Nous allons d'abord décrire le mode opératoire pour la préparation des aldéhydes saturés à poids moléculaire élevé, à partir des alcools correspondants. Comme il est exactement le même pour tous les homologues indiqués ci-dessus, on n'aura qu'à appliquer, à chaque cas en particulier, ce qui aura été dit pour le cas général.

L'alcool à déshydrogéner, additionné de 5 o/o de nickel réduit, est traité, suivant la technique décrite, dans un ballon muni d'une longue colonne Vigreux. On plonge ce ballon dans un bain d'huile ou un bain métallique, dont la température est soigneusement réglée à 250°. On laisse ainsi

digérer pendant deux heures. Au bout de ce temps, on enlève le ballon et filtre le contenu à chaud. Le filtrat est dissous dans l'éther et mis en contact avec une quantité correspondante de solution de bisulfite de sodium. On bouche le flacon, puis agite fortement et abandonne à la température du laboratoire pendant deux jours.

Au bout de ce temps, on filtre sur Buchner et lave le précipité avec de l'éther anhydre. Le précipité lavé est additionné d'une solution d'acide sulfurique à 10 o/o, ou de carbonate de sodium à 10 o/o. On laisse ainsi pendant une demi-heure (temps nécessaire pour décomposer la combinaison bisulfittique); si la décomposition se fait trop lentement, on chauffe au besoin sur bain-marie. L'aldéhyde libéré est extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau jusqu'à neutralité, est ensuite séchée sur sulfate de sodium et l'éther est chassé au bain-marie. On isole ainsi l'aldéhyde, que l'on peut, si l'on veut, distiller sur bain métallique. Nous avons, de cette façon préparé des aldéhydes en C¹¹, C¹⁴, C¹⁶ et C¹⁸. Nous les avons caractérisés par leurs semicarbazones. Ces semicarbazones se font très facilement sous l'action d'une liqueur de chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium. On les sépare par filtration et fait cristalliser dans un solvant approprié, à savoir l'éther, qui se montre le meilleur de tous. On a préparé ainsi les semicarbazones des aldéhydes ci-dessous :

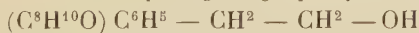
C ¹¹ (undécanoïque) fond à	101°
C ¹⁴ (myristique) fond à	106°,5
C ¹⁶ (palmitique) fond à	107°
C ¹⁸ (stéarique) fond à	107°

La pureté de ces semicarbazones a été contrôlée par leur fusion mélangée avec celle des mêmes aldéhydes obtenus par d'autres voies. Il n'y a pas eu de dépression.

§ 2. — *Alcools aliphatiques gras éthéniques.*

Alcool oléique. — $C^{18}H^{36}O$. — Un échantillon de 10 g. a été chauffé avec 5 o/o de nickel pendant une heure, à 250°. A ce moment, nous trouvons par oximation 15 o/o d'aldéhyde. Nous filtrons le produit pour le libérer du nickel et l'agitons avec une solution de bisulfite de sodium. Au bout de plusieurs heures, nous avons le composé bisulfitique, qui est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'éther anhydre. Ce composé bisulfitique, au contact d'une solution d'acide sulfurique, libère l'aldéhyde, qui donne une semicarbazone dont le point de fusion est 107° (la semicarbazone de l'aldéhyde oléique, fondrait à 87°), et qui par fusion mélangée avec la semicarbazone de l'aldéhyde stéarique ne donne pas de dépression. Il y a donc eu hydrogénation de la double liaison par l'hydrogène dégagé. Le même fait a déjà été constaté par P. Sabatier et J. B. Senderens par déshydrogénation de l'alcool oléique, en phase gazeuse.

Art. 2. — ALCOOLS ARYLALIPHATIQUES

§ 1. — *Alcool phényléthylrique primaire*

Pour nos essais, nous avons utilisé l'alcool phényléthylrique primaire commercial, que nous avons purifié par distillation.

L'alcool distillé ne contient pas d'aldéhyde décelable par oximation. Par acétylation pyridinée, il accuse 99 o/o d'alcool phényléthylrique.

Nous avons chauffé 100 g. de cet alcool pendant une heure, à reflux, avec 5 o/o de Ni. En faisant une oximation, nous trouvons alors 3 o/o d'aldéhyde, exprimé en aldéhyde phénylacétique et 94 o/o d'alcool, exprimé en alcool phényléthylrique.

Par distillation, on isole, dans les fractions de tête, une petite quantité d'un mélange toluène et éthylbenzène.

Nous avons identifié l'aldéhyde phénylacétique formé par sa semicarbazone $F. = 152^{\circ}$; par fusion mélangée avec la semicarbazone de l'aldéhyde phénylacétique, pas de dépression.

En plus de la déshydrogénation il y a eu vraisemblablement tout à la fois une désoxydation de la fonction alcool et en même temps décomposition partielle de l'aldéhyde formé, en carbure et CO.

L'alcool phényléthylque secondaire nous a donné 25 o/o de carbure qui peut provenir soit d'une hydrogénation de la fonction alcool, soit d'une déshydratation suivie d'hydrogénation de la double liaison formée (¹).

Le phényléthanol primaire, qui est aussi sensible à la déshydratation que le secondaire, ne nous a donné, comme nous le voyons, que très peu de carbure. Ce fait nous montre la vraisemblance de la première hypothèse que nous avons mentionnée à la page 36.

(¹) V. p. 36.

CHAPITRE III

DÉSHYDROGÉNATION DE QUELQUES POLYOLS PRIMAIRES-SECONDAIRES

La différence de réactivité de la fonction alcool, vis-à-vis du nickel, étant très grande, comme nous l'avons vu, suivant qu'elle est primaire ou secondaire, il y avait lieu de soumettre à la déshydrogénation, sur nickel, des polyols où l'une des fonctions serait primaire et l'autre secondaire. Nous avons choisi pour cela deux glycols : le butanediol 1-3 et le phénylglycol, puis un triol secondaire-biprimaire : le glycérol.

Art. 1. — GLYCOLS PRIMAIRES-SECONDAIRES

§ 1. — *Butanediol 1-3* ($C^4H^{10}O^2$)



Le diol utilisé dans cette réaction a été préparé par hydrogénation de l'aldol dans l'appareil L. Palfray ⁽¹⁾. Nous avons chauffé à reflux, pendant plusieurs heures, 500 g. de butanediol 1-3. Après quoi, on soumet le produit à la distillation. On recueille à part le peu de distillat qui passe au-dessous de 110°, et qui a une odeur irritante. Par refroidissement, il se sépare en deux couches ; une partie aqueuse, ce qui

(¹) L. PALFRAY, Quelques nouveaux aspects de l'hydrogénation catalytique sous pression. La technique des Industries Chimiques (1939) *Science et Industrie*, n° 284 bis, 53.

prouve qu'il y a eu déshydratation, l'autre qu'on isole et qu'on sèche sur sulfate de sodium.

Le produit ainsi obtenu absorbe le brome chloroformique, recoloré violemment le réactif de Schiff. Il a un indice de réfraction $n_D^{20} = 1,4145$.

Par oximation, nous trouvons 50 o/o de fonction carbonyle exprimé en aldéhyde crotonique.

Nous n'avons pas pu obtenir une semicarbazone. Mais en redistillant immédiatement le produit, nous avons séparé deux fractions principales; la première passe à 75°-80° et la seconde à 130°-140°. Toutes les deux absorbent le brome chloroformique et colorent vivement le réactif de Schiff.

Quand nous avons voulu redistiller encore une fois la première fraction, nous avons remarqué qu'elle s'était polymérisée et que ses constantes étaient changées.

§ 2. — Phénylglycol ($C^8H^{10}O^2$)



Ce glycol a été préparé à partir du styrolène, ce qui revient à prendre comme point de départ l'alcool phényléthylique primaire (1). Pour passer du styrolène au phénylglycol, nous avons suivi la technique d'Evans et Morgan (2), qui consiste à faire le dérivé bromé (Br + éther) $E_{17} = 137^\circ-141^\circ$, puis à le traiter par l'acétate de plomb, en milieu acétique, ce qui donne le diacétate correspondant, à partir duquel on aboutit, par hydrolyse ($CO^3K^2 + H^2O$), au phénylglycol. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on a de beaux cristaux blancs, fondant à 64°.

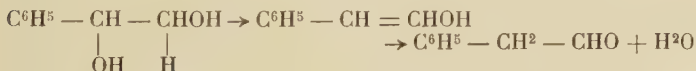
Nous avons soumis ce phénylglycol à l'action du nickel, comme ci-dessus. On a ici deux hydroxyles, un primaire et l'autre secondaire, en $\alpha.\beta$. On aurait pu s'attendre à ce que

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 69; 47 (1930), 614. L. PALFRAY et S. SABETAY et D. SONTAG, *C. R.*, 193 (1931), 941.

(2) V. L. EVANS et M. MORGAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 35 (1913), 58.

se forme le composé cétonique correspondant : $C^6H^5 - CO - CH^2 - OH$, vu que les hydroxyles secondaires se déshydrogèment beaucoup plus facilement que les primaires. Or, après avoir fractionné le produit, nous avons trouvé, dans les fractions de tête, un corps qui nous a frappé par son odeur rappelant celle de l'acétophénone. Nous en avons fait la semicarbazone, laquelle, après cristallisation dans l'alcool, a présenté un point de fusion de 204^0-205^0 . Par fusion mélangée avec la semicarbazone de l'acétophénone pure, pas d'abaissement du point de fusion. Nous étions donc en présence, non d'une déshydrogénéation mais d'une déshydratation, suivie d'une migration de l'hydrogène éolique. Chose d'autant plus remarquable, qu'on n'a pas réussi, jusqu'à présent, à obtenir l'acétophénone par déshydratation du phénylglycol.

Le phénylglycol peut se déshydrater de deux façons : en milieu acide, il se déshydrate aux dépens de l'hydroxyle secondaire en donnant l'aldéhyde phénylacétique (¹).



La déshydratation du phénylglycol en milieu basique a été effectuée par L. Palfray, S. Sabetay et Mlle Sontag (²) qui ont obtenu, non l'acétophénone, mais bien l'alcool phényléthylé secondaire $C^6H^5 - CHOH - CH^3$. Pour l'expliquer, ils admettent le mécanisme :

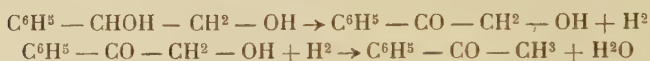
- 1) $C^6H^5 - CHOH - CH^2 - OH + KOH \rightarrow C^6H^5 - CHOH - COOK + 2H^2$
- 2) $C^6H^5 - CHOH - CH^2 - OH + H^2 \rightarrow C^6H^5 - CHOH - CH^3 + H^2O$
- 3) $C^6H^5 - CHOH - CH^2 - OH \rightarrow C^6H^5 - CO - CH^3 + H^2O$
 $\rightarrow C^6H^5 - C(OH) = CH^2$
- 4) $C^6H^5 - C(OH) = CH^2 + H^2 \rightarrow C^6H^5 - CHOH - CH^3$.

(¹) Th. ZINCKE, *Ann.*, **216** (1883), 298-301; *Ber.*, **10** (1877), 1007. A. BREINER et Th. ZINCKE, *Ber.*, *Dtsch. Chem. Ges.*, **11** (1878), 1402; M. TIFFENEAU, *C. R.*, **142** (1906), 1539.

(²) L. PALFRAY, S. SABETAY et D. SONTAG, *C. R.*, **193** (1931), 942.

L'hydrogène libéré se fixerait sur la forme énolique de l'acétophénone provenant de la déshydratation pour donner l'alcool secondaire.

Une explication par ce mécanisme ne convient pas dans le cas qui nous occupe, où, du reste, les conditions de milieu ne sont pas du tout les mêmes. En revanche, il y a une explication bien plus simple; la fonction alcool secondaire se déshydrogène beaucoup plus vite que la fonction alcool primaire, l'hydrogène dégagé réduit la fonction alcool primaire en carbure et eau et il en résulte de l'acétophénone :



Art. 2. — TRIOL SECONDAIRE-BIPRIMAIRE

§ 1. — *Glycérol* $\text{CH}^2 - \text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{OH}$

Ici, nous avons deux fois la constitution glycol primaire secondaire 1-2, et, en même temps, la structure glycol biprimaire 1-3. On ne saurait prévoir *a priori* quelle sera la marche de la réaction. Il fallait donc la soumettre au contrôle de l'expérience.

Nous avons utilisé le glycérol commercial « pur » que nous avons encore purifié par distillation.

Nous avons pris 150 g. de ce glycérol, additionné de 7 g. 5 de nickel et nous avons chauffé pendant deux heures à 250°, sous un vide partiel de 300 mm. Pendant la distillation, nous remarquons qu'une portion passe lentement vers 95°-100°. Ce distillat réduit à froid la liqueur de Fehling et donne, avec la fuschine bisulfitée, une coloration instantanée très intense. Son indice de réfraction est : $n_D^{17} = 1,3658$. Par oximation, nous trouvons une teneur en carbonyle de 29 o/o exprimée en dihydroxyacétone. En outre, ce corps donne une semicarbazone, insoluble dans les solvants usuels et qui,

lavée à l'alcool, puis plusieurs fois à l'éther, fond à 217° (Maquenne). Le dosage d'azote nous donne 28,2 o/o au lieu de 28,57 qui serait le chiffre théorique pour la semicarbazone de la dihydroxyacétone.

Notre semicarbazone a été soumise à l'hydrolyse sulfurique, après quoi on a entraîné à la vapeur d'eau. La solution aqueuse obtenue réduit à froid la liqueur de Fehling, ne colore pas la fushine bisulfitée, et donne une coloration rouge brique intense avec le thymol et l'acide sulfurique concentré. Ce sont là, suivant Denigès⁽¹⁾, les caractères de la dihydroxyacétone pure, ce qui prouve que l'enchaînement à la vapeur d'eau l'a débarrassée de l'aldéhyde glycérique non entraînable. La recoloration de la fuschine que donne le produit initial est donc attribuable à un aldéhyde, sans doute à l'aldéhyde glycérique.

Ainsi le traitement du glycérol par le nickel conduit au glycérose, c'est-à-dire à un mélange :



Sur le résidu, restant dans le ballon après distillation, nous avons effectué un dosage de la fonction carbonyle : le résultat a été nul. Ce résidu est donc le glycérol n'ayant pas réagi.

Nous avons fait un dernier essai à une température notablement plus élevée, soit 290°-300° (reflux); le résultat est tout différent; il se forme alors une résine brillante, soluble dans l'acétone et fondant vers 62°-70°. C'est la preuve d'une modification profonde de la molécule sous l'influence de la température, en présence du nickel, avec phénomènes de polymérisation, d'où résultent les résines obtenues. Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ces corps complexes.

(1) G. DENIGÈS, *C. R.*, **148** (1909), 172 et 422.

CONCLUSION

Notre travail avait pour but d'étendre le domaine ouvert par les travaux de Palfray et Sabetay sur la déshydrogénation des alcools, en phase liquide, au moyen du nickel.

P. Sabatier et J. B. Senderens avaient déjà remarqué que le nickel est un catalyseur de déshydrogénation mais comme ils opéraient en phase gazeuse, la réaction était trop énergique pour passer des alcools aux composés carbonylés, les alcools mis en œuvre étant décomposés.

Par ailleurs, on savait déjà, d'après Palfray et Sabetay, qu'on peut passer des alcools aux composés carbonylés correspondants, par simple chauffage sur nickel.

Dans le présent travail, nous nous sommes efforcé de bien préciser les conditions opératoires ainsi que le rôle des divers facteurs, dans le cas d'alcools très divers.

D'après les résultats trouvés, les meilleures conditions opératoires sont : durée de chauffage une heure, température 250°, poids de catalyseur 5 o/o.

Nous avons démontré que le cas où la réaction marche le mieux est celui des monoalcools secondaires saturés, à point d'ébullition élevé, d'où il résulte que la déshydrogénation en phase liquide constitue, dans ce domaine, un moyen très commode de passer de l'alcool à la cétone, avec un excellent rendement : 80 o/o.

Ainsi nous avons déshydrogéné le tétrahydroionol, le méthyltétrahydroionol, la benzoïne, le décalol et le menthol en cétones correspondantes.

Avec le cholestérol, qui possède une double liaison, nous

avons remarqué une saturation partielle (90 o/o) par l'hydrogène formé.

Appliquée aux diols, la réaction se manifeste avec netteté, mais la position relative des hydroxyles exerce une très grande influence, comme il ressort des exemples suivants : l'hydrobenzoïne se transforme partiellement en benzoïne et désobenzoïne; les trois cyclohexanediols se comportent chacun à sa manière : le 1-2 donne la cyclohexanolone, le 1-3 la cyclohexanone et le 1-4 la cyclohexanedione; ce qui est strictement en rapport avec leur constitution de diols 1-2, 1-3 et 1-4 et l'influence mutuelle des fonctions, dans ces trois positions respectives.

Les alcools primaires se déshydrogènent bien, mais l'aldéhyde formé se détruit dans les conditions opératoires, ce qui abaisse le rendement à 20 o/o. De cette façon, à partir des alcools gras saturés nous avons pu préparer les aldéhydes correspondants avec un rendement de 20 o/o seulement, car, à côté de la cétone, il s'est formé une grande quantité de carbure C^{n-1} . Malgré son rendement médiocre, cette méthode n'est cependant pas sans intérêt à cause de sa grande simplicité, d'autant plus que les rendements par oxydation chromique ne sont pas beaucoup meilleurs.

Les alcools gras éthéniques, par exemple l'alcool oléique, donnent, avec un rendement semblable, l'aldéhyde correspondant saturé.

Les polyols primaires-secondaires sont déshydrogénés, mais ici encore la position relative des hydroxyles exerce une influence décisive. Par exemple, avec le butanediol 1-3 nous avons remarqué une certaine déshydratation; le phénylglycol nous a donné de l'acétophénone.

Avec le glycérol, à 250°, nous avons remarqué la formation d'un mélange de dihydroxyacétone et d'aldéhyde glycerique, c'est-à-dire le glycérose.

A température plus élevée (290°-300°) des phénomènes plus

complexes se superposent à la réaction principale : c'est une résine brillante, soluble dans l'acétone, qui s'est formée.

Au cours de ce travail, nous n'avons préparé que deux corps qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été mentionnés dans la littérature : la méthyltétrahydroionone et sa semicarbazone et encore ces corps sont-ils un mélange d'isomères. D'ailleurs, ce n'est pas la préparation des corps nouveaux qui était notre objectif principal, mais plutôt un nouveau mode de passage des alcools aux composés carbonylés, sous l'action du nickel.

En résumé, nous avons étudié un nouveau mode de préparation des aldéhydes ou des cétones à partir des alcools correspondants et les réactions secondaires qui se manifestent éventuellement. Il en résulte que si le nickel est un excellent catalyseur d'hydrogénation, il est en outre un puissant agent de déshydrogénation catalytique, dont le mode d'emploi est des plus simples, appelé sans doute, à se généraliser.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Contribution à l'étude des éthers et esters
du glycol et de l'aldéhyde glycolique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 8 Juin 1940.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

